JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 89.

LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des neunundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(22. Dezember 1913.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

125. E. Knoevenagel: Über die katalytischen Wirkungen des Jods 1

P. Woringer: Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus 51

Er. Müller: Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus (Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von P. Woringer) 68

Jul. Obermiller: Die direkte Bildung der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren. Ein Beitrag zur Frage der „Selbstorientierung" eintretender Substituenten. 70

W. Tschelinzeff: Über den Bau der magnesium-organischen Komplexe und den Mechanismus ihrer Bildung . . . 86

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1914 93

Internationale Atomgewichte 1914 96

277521

Drittes und viertes Heft.

(23. Januar 1914.)

Seite

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

40. Richard Brieger und Werner Schulemann: Über die Mercurierung einiger Naphtalinderivate. Ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der Valenz 97

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

XI. Hans Stobbe: Semicyklische 1,5-Diketone und bicyklische Ketonalkohole. (X. Abhandlung) . . . 184

X. Alexander Schwyzer und George S. Cruikshanks: Reaktionsprodukte aus Benzalacetessigester und cyklischen Ketonen in Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat 189

XII. George S. Cruikshanks: Reaktionsprodukte aus Benzalbenzoylessigester und cyklischen Ketonen bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat 194

E. Böcker: Die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter Citronenöle 199

Ernst Mohr: Die carbaminsauren Salze als Zwischenprodukte beim Hofmannschen Abbau der Säureamide 208

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(19. Februar 1914.)

Julius Bredt und William Henry Perkin jun.: Über Epicampher (β-Campher) 209

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

Alfred Benrath und Alexander von Meyer: Über die Einwirkung von Benzolkohlenwasserstoffen auf Phenanthrenchinon im Sonnenlicht 258

Fritz Reitzenstein und Robert Fitzgerald: Über einige Azoxyverbindungen und die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf sulfonierte Verbindungen . . 271

W. Meigen und G. Bartels: Die katalytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels Nickel und Nickeloxyd . 290

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Pyrogallolcarbonsäure 302

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

M. Busch und Chr. Schneider: Zur Kenntnis der Hydrazidine 310

Franz Kunckell: Über einige neue Derivate des Indigos 324

Achtes und neuntes Heft.

(26. März 1914.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Hans Stobbe: Ungesättigte Säuren aus Cyklopentanon und Bernsteinsäureester 329

Hans Stobbe: Ungesättigte Säuren und stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-Methylcyklohexanon und Bernsteinsäureester 341

Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Moskau.

A. Snessarew: Synthesen in der Reihe der α-Iminonitrile 361

A. Snessarew: Über den Mechanismus der Streckerschen Reaktion 372

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie II der k. k. Deutschen Franz-Joseph-Technischen Hochschule zu Brünn.

Hugo E. Wagner: Über Vorgänge bei der Oxydation von Indigo. 377

H. J. Prins: Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung. Synthese einiger Chlorpropane und ihrer Derivate. (Schluß folgt.) 414

Zehntes Heft.

(24. April 1914.)

H. J. Prins: Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung. (Schluß.) 425

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

O. M. Halse: Über einige höhere Benzolhomologe . . 451

K. Neundlinger und M. Chur: Elektrolytische Oxydation cyklischer Ammoniumbasen II 466

Elftes und zwölftes Heft.

(23. Mai 1914.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

126 u. 127. Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

XXVII. Abhandlung. Hydrazid und Azid der m-Nitro- und der p-Bromhippursäure 481

XXVIII. Abhandlung. Hydrazid und Azid der Laurinsäure, p-Nitro- und p-Chlorphenylessigsäure . . . 498

Joh. Pinnow: Chinon und Natriumsulfit 536

O. Hinsberg: Über Trimethylentrisulfid und seine Oxyde (Nachtrag) 547

M. Busch: Zur Darstellung des Triphenyltriazols 552

Berichtigungen 552

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

125. Über die katalytischen Wirkungen des Jods;

von

E. Knoevenagel.

Katalytische Wirkungen des Jods sind seit langer Zeit bekannt; es sei nur auf die Anwendung des Jods als „Überträger" beim Chlorieren und Bromieren organischer Verbindungen verwiesen.[1]) Auch die Umwandlung des weißen Phosphors in roten Phosphor wird nach Brodie[2]) durch die Anwesenheit von Jod beschleunigt.

Vor mehreren Jahren machte der Verfasser dieser Mitteilungen die Beobachtung, daß Jod auch bei Schwefelungen organischer Verbindungen als Katalysator wirkt. Bei näherer Verfolgung dieser Beobachtung mit seinen Schülern wurde noch eine ganze Reihe andersartiger katalytischer Wirkungen des Jods aufgefunden.

Die Reaktionen, bei denen hiernach Jod als Katalysator bei Reaktionen organischer Verbindungen wirken kann[3]), lassen sich in der Hauptsache zusammenfassen in:

1. Schwefelungen unter Schwefelwasserstoffabspaltung,
2. Kondensationen unter Wasserabspaltung,
3. Kondensationen unter Ammoniakabspaltung (Anamidbildung),
4. Sulfurierungen,
5. Oxydationen.

---

[1]) H. Müller, J. B. 1862, S. 415.

[2]) Brodie, dies. Journ. 58, 337 (1853). Vgl. auch Hittorf, Ann. Phys. 126, 204 (1865).

[3]) Vgl. auch D. R. P. 241853, 250236 u. 242215.

Im folgenden soll über die ersten drei Arten der Jodkatalyse berichtet werden.

Die Vorteile, die Jod als Katalysator besitzt, sind die der Katalysatoren im allgemeinen, daß nämlich bei den Reaktionen die Temperatur erniedrigt oder die Reaktionsdauer verkürzt wird, so daß oft bekannte Körper bequemer und besser gewonnen wurden als bisher; auch konnten vielfach bislang nicht dargestellte Körper erhalten werden.

Früher schon benutzte man bei einem Teil der hier besprochenen Umsetzungen Kondensationsmittel wie z. B. Chlorzink, Chlorcalcium, Salzsäure, Schwefelsäure, Kupfersalze und andere mehr, die häufig in molekularen Mengen angewandt werden mußten.

Jod ist oft imstande, die genannten Stoffe zu ersetzen, und genügt meist schon in Beimengungen von 0,05 bis etwa 2% zur Durchführung der Reaktionen.

Gase, wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder Schwefeldioxyd, die sich bei den hier beschriebenen Reaktionen entwickelten, wurden zum näheren Studium der katalytischen Wirkungen des Jods vielfach über Quecksilber oder Petroleum aufgefangen und gemessen.

Die ersten genaueren Versuche zur Schwefelung mit Hilfe von Jod wurden vom Verfasser gemeinsam mit Dr. Oskar Samel im Sommerhalbjahr 1905 angestellt.[1])

Samel untersuchte die Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Diphenylamin und Schwefel. Hierbei bildete sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung fast reines Thiodiphenylamin in nahezu quantitativer Ausbeute, während seither nach der Literatur[2]) eine Ausbeute von 60—65% erzielt wurde und zudem das entstandene Thiodiphenylamin noch umständlich gereinigt werden mußte.

Daniel Sakom[3]) studierte später den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion angenähert und wandte sie auf andere Diarylamine mit ähnlich guten Ergebnissen an.

---

[1]) Später hat auch Fr. Ackermann diese Arbeitsweise angewandt (D. R. P. 224348), nachdem er kurz zuvor schon Aluminiumchlorid zur Erleichterung der Schwefelung des Diphenylamins und seiner Derivate angewandt hatte (D. R. P. 222879).

[2]) Bernthsen, Ann. Chem. 230, 77 (1885).

[3]) Diss. Heidelberg 1910.

Bei Sakoms Versuchen, Schwefelungen anderer Körper vorzunehmen, wurde gefunden, daß Jod auch sehr gut geeignet ist, Wasserabspaltungen zu begünstigen. Sakom beobachtete beim Erhitzen von Acetophenon (anfangs mit Schwefel, in der Absicht, Schwefelungen zu erzielen, später ohne Schwefel) bei Gegenwart von Jod die Bildung von Triphenylbenzol, das durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser entstand. Schwerer entsteht Triphenylbenzol auch ohne Jod aus Acetophenon.[1])

Durch dieses Ergebnis aufmerksam gemacht, wurde mit Erfolg versucht, auch Wasserabspaltungen von Hydroxyl- mit Amidokörpern unter Bildung sekundärer Amine herbeizuführen.

Sakom kondensierte insbesondere β-Naphtol mit Anilin, Toluidin usw. nach dem Schema:

$$R.OH + HNH.R' = H_2O + R.NH.R'.$$

Die meisten der so dargestellten Naphtylarylamine wurden früher schon nach verschiedenen Methoden erhalten.[2])

Aus diesen Aminen bereitete Sakom durch Verschmelzen mit Schwefel in Gegenwart von etwas Jod die entsprechenden Thioverbindungen. Die Untersuchungen Sakoms hatten folgende allgemeinere Ergebnisse:

Bei Schwefelungen von Derivaten des α-Naphtylamins beginnt die Schwefelwasserstoffabspaltung immer bei niedrigerer Temperatur, und die Reaktionsdauer ist stets kürzer als bei den entsprechenden β-Verbindungen.

Schwefelung von	Beginn der Reaktion	Reaktionsdauer
Phenyl-α-naphtylamin	150°	6 Min. bei 186°
Phenyl-β-naphtylamin	170°	12 „ „ 187°
α-Dinaphtylamin	145°	9 „ „ 163°
β-Dinaphtylamin	170°	10 „ „ 189°
m-Chlorphenyl-α-naphtylamin . .	150°	5 „ „ 180°
m-Chlorphenyl-β naphtylamin . .	155°	9 „ „ 180°

[1]) Vgl. Engler u. Dengler, Ber. 26, 1445 (1893).

[2]) Girard u. Vogt, Compt. rend. 73, 627 (1871); Streiff, Ann. Chem. 209, 151 (1881); Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 14612; Merz u. Weith, Ber. 13, 1298 (1880); E. Friedländer, Ber. 16, 2075 (1883); Bucherer u. Seyde, dies. Journ. 75, 249 (1907).

Anilin kondensiert sich in Gegenwart von Jod mit β-Naphtol unter Wasseraustritt immer leichter als mit α-Naphtol. Nimmt man statt Anilin substituierte Aniline, so bekommt man immer dann gute Ausbeuten, wenn der Substituent sich in m-Stellung befindet; bei p-Derivaten der Amine sind die Ausbeuten geringer und am geringsten bei o-substituierten Verbindungen.

Erhitzt man o- oder p-Chloranilin mit α-Naphtol, so enthält das Reaktionsprodukt in beiden Fällen viel Harz, und unter Eliminierung des Chlors bildet sich als Nebenprodukt Phenylnaphtylamin. Was für sonstige Reaktionen dabei stattfinden, konnte bisher nicht festgestellt werden. Dieselbe auffallende Chlorabspaltung tritt ein, wenn man 1-Chlor-2-naphtol oder 2-Chlor-1-naphtol[1]) mit Anilin erhitzt; in beiden Fällen tritt Chlor aus und es entstehen die Phenylnaphtylamine.

Im Gegensatz zum Verhalten des α-Naphtols wurden aus β-Naphtol und o- oder p-Chloranilin die entsprechenden Chlorphenylnaphtylamine in guter Ausbeute erhalten. Daß aber auch in diesen Verbindungen das Chlor sehr beweglich ist, zeigt sich, wenn sie mit Schwefel erhitzt werden: Zum Unterschiede von m-Chlorphenylnaphtylaminen der α- und β-Reihe, aus denen die chlorhaltigen Thioverbindungen glatt erhalten werden konnten, entwickeln die entsprechenden o- und p-Chlorphenylnaphtylamine der β-Reihe außer Schwefelwasserstoff auch Salzsäure, so daß keine einheitlichen Produkte entstehen.

Die schon bei den ersten Versuchen von O. Samel gemachte Beobachtung, daß Jod auch die Eigenschaft besitzt, zwei Aminogruppen unter Anamidspaltung zu einer Amidogruppe zu vereinigen:

$$2\,RNH_2 = NH_3 + R_2NH,$$

wurde von Haskel Itzko Berlin[2]) näher studiert.

Berlin versuchte zuerst symmetrische Imidobasen durch Vereinigung zweier Moleküle eines primären Amins unter Anamidabspaltung in Gegenwart von Jod zu erhalten.

---

[1]) Dargestellt nach D. R. P. 168824, Zusatz zu D. R. P. 167458, von Kalle & Co.

[2]) Diss. Heidelberg 1910.

Es wurden untersucht:

Anilin, o-Nitranilin, o-, m-, p-Chloranilin, o-, p-Anisidin, o-, m-, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Amidophenol, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, Benzamid, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, 1-Aminoanthrachinon, 2-Aminoanthrachinon, Amidoazobenzol.

Die Untersuchung ergab, daß in glatter Weise nur β-Naphtylamin sowie p-Amidophenol mit Jod Ammoniak abspalten und $\beta\beta$-Dinaphtylamin in fast quantitativer bzw. p-Dioxydiphenylamin in 70prozent. Ausbeute liefern. Die übrigen Substanzen werden durch das Jod beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zum Teil überhaupt nicht angegriffen (Anilin[1]), sämtliche drei Chloraniline, o-Nitranilin, m-Xylidin, o-Toluidin, Sulfanilsäure, Benzamid, 1- und 2-Amidoanthrachinon), zum Teil erleiden sie andere Zersetzungen, wie z. B. das o-Anisidin, das zum geringen Teil verseift wird, die Anthranilsäure, die Kohlendioxyd abspaltet, das p-Anisidin und das Amidoazobenzol, die anscheinend verharzen, dabei aber auch etwas Ammoniak entwickeln, ohne daß es gelang, das entsprechende sekundäre Amin in nennenswerter Menge zu erhalten. Ammoniak wird schwer und langsam und in unbedeutenden Mengen, die nur durch den Geruch festzustellen sind, abgespalten bei m- und p-Toluidin sowie bei α-Naphtylamin.

Später versuchte Berlin auch bei Diaminen Anamidspaltungen zu erhalten. Er untersuchte die Wirkung von Jod auf Benzidin sowie o-Phenylendiamin. Beim Benzidin konnte er Ammoniakabspaltung erzielen, erhielt aber mehr Ammoniak, als bei Bildung des zu erwartenden diamidierten Dixenylamins theoretisch entstehen sollte. Vermutlich tritt auch hier, wie Merz und Strasser[2]) bei ähnlichen Versuchen annehmen, weitere Kondensation des intermediär entstandenen Diamidodixenylamins unter Ammoniakabspaltung ein.

Aus o-Phenylendiamin spaltete sich kein Ammoniak ab, sondern zwei Moleküle wurden durch (molekulare Mengen) Jod zu Diamidophenazin oxydiert.

---

[1]) Nur bei höheren Temperaturen in Druckgefäßen konnte H. Dieterich aus Anilin mit Hilfe von Jod unter Anamidspaltung Diphenylamin erhalten. Die Ausbeute betrug wegen unzureichender Apparatur aber nur 17%.

[2]) Dies. Journ. 61, 103 (1900).

Bessere Resultate konnte Berlin bei der Darstellung unsymmetrischer, sekundärer Amine der aromatischen Reihe, und zwar bei den α-Naphtylarylaminen, erzielen:

α-Naphtylamin reagiert mit Aminen der Benzolreihe, die für sich allein erhitzt, kein Ammoniak abspalten, sehr leicht unter Anamidspaltung und Bildung von α-Naphtylarylaminen.

Da die Arylnaphtylamine in der Farbenchemie eine wichtige Rolle spielen, so ist anzunehmen, daß die beiden von Sakom und von Berlin ausgearbeiteten neuen Darstellungsmethoden mit Hilfe von Jod auch für die Technik in gewissen Fällen Bedeutung haben werden, sofern sie diese Amine einfacher und billiger als bisher zu gewinnen erlauben.

Weitere Versuche zur Darstellung von alphylierten und arylierten Aminen wurden von H. Dieterich[1]) ausgeführt, der durch Wasserabspaltung zwischen Hydroxyl- und Amidogruppen oder durch Ammoniakabspaltungen zwischen zwei Aminogruppen in Gegenwart von Jod eine ganze Anzahl sekundäre Amine und Diamine, sowie auch tertiäre Amine bereitete.

Dieterichs Versuche verfolgten zuerst die Vereinigung des p- wie m-Phenylendiamins mit α-Naphtol, β-Naphtol und α-Naphtylamin. Mit β-Naphtylamin wurde keine analoge Kondensation versucht, da H. J. Berlin schon gezeigt hatte, daß es mit Jod außerordentlich leicht, fast quantitativ, ββ-Dinaphtylamin bildet.

Am besten verliefen Kondensationen der Diamine mit β-Naphtol unter Zusatz von 1% Jod, während α-Naphtol mit p-Phenylendiamin in schlechter Ausbeute reagierte.

m-Phenylendiamin setzte sich mit α-Naphtol nicht in der gewünschten Weise um: die Kondensationsmasse blieb ölig und ließ sich aus Lösungsmitteln, die für das erwartete Kondensationsprodukt angegeben sind, nicht krystallisiert erhalten.

Zwischen α-Naphtylamin und p-Phenylendiamin war in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von H. J. Berlin und D. Sakom die Umsetzung besser als zwischen α-Naphtol und p-Phenylendiamin, während die Vereinigung

---

[1]) Hermann Dieterich, Diss. Heidelberg 1911.

von α-Naphtylamin mit m-Phenylendiamin dasselbe ölige Produkt lieferte wie α-Naphtol mit m-Phenylendiamin.

Bei den ersten Versuchen mit Diaminen traten oft stark gefärbte Nebenprodukte auf, die infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff entstanden. Um dies zu verhindern, arbeitete Dieterich später in einer Kohlensäureatmosphäre, was bei einigen Versuchen zu besseren Ausbeuten führte. Die Zeitdauer der Versuche konnte meist kürzer sein als für die analogen Prozesse bei gleicher Temperatur in der Literatur angegeben ist. Versuche, bei tieferen als den früher angewandten Temperaturen zu arbeiten, verliefen hier weniger erfolgreich.

Die in manchen Fällen nicht besonders günstigen Resultate bei den Kondensationen beruhen darauf, daß p- oder m-Phenylendiamin für sich allein schon teilweise unter Ammoniakabspaltung durch Jod reagieren, wie H. Dieterich durch besondere Versuche nachwies.

Phenol konnte bei Gegenwart von Jod mit Anilin auch bei 260° nicht umgesetzt werden.

Ferner hat H. Dieterich durch Kondensation von Anilin mit Alkoholen bei Gegenwart von etwa 1% Jod alphylierte Aniline erhalten. Die Versuche wurden in Druckgefäßen bei durchschnittlich 220° ausgeführt. Dabei entstanden, selbst wenn der Alkohol im Überschuß angewandt wurde, neben Dialkyl- immer etwas Monoalkylverbindungen und umgekehrt, bei Anwendung gleichmolekularer Mengen Alkohol und Amin, neben Monoalkyl- immer etwas Dialkylverbindungen. Doch waren die Ausbeuten zufriedenstellend.

Auch mit Isoamylalkohol, sowie mit Benzylalkohol konnte die Alkylierung aromatischer Amine erreicht werden, nur fiel die Ausbeute geringer aus als bei den niedrigeren Alkoholen.

Bei Versuchen, Naphtylamine mit Alkoholen bei Gegenwart von Jod zu kondensieren, wurden einige auffallende Beobachtungen gemacht, die hier hervorgehoben werden sollen. Beim α-Naphtylamin entstand stets nur Monoalkyl-α-naphtylamin, während Versuche, auch Dialkylnaphtylamin darzustellen, selbst mit großen Mengen Alkohol, immer versagten; nebenher bildete sich der Äthyläther des Naphtols. Als β-Naphtylamin mit Äthylalkohol kondensiert werden sollte, bildete sich,

wenn beide Verbindungen im Verhältnis 1:1 Mol. angewandt wurden, neben $\beta\beta$-Dinaphtylamin in beträchtlicher Menge Naphtalin, was nur so gedeutet werden kann, daß der Alkohol sich an der Reaktion unter Bildung von Aldehydammoniak beteiligt. Tatsächlich konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden. Hingegen verliefen auffallenderweise Versuche, die mit einem größeren Überschuß von Alkohol zur Bildung des Diäthyl-β-naphtylamins angestellt waren, viel einheitlicher, indem in fast 90 prozent. Ausbeute $\beta\beta$-Dinaphtylamin gebildet wurde, ohne daß dabei Naphtalin entstand.

Auch 2,7- sowie 2,3-Dioxynaphtalin konnte Dieterich mit Anilin kondensieren, während 1,4- und 1,5-Dioxynaphtalin, wie nach den bisherigen Ergebnissen zu erwarten war, mit Anilin bei Gegenwart von Jod nicht umgesetzt werden konnten.

Bei den bis jetzt angeführten Versuchen wirkte Jod als Katalysator bei Wasserabspaltungen zwischen Oxy- und Amidogruppen. J. Moses[1]) hat die wasserabspaltende Wirkung des Jods auch bei der Darstellung der Anile festgestellt.

Bekanntlich reagieren aromatische Amine mit Aldehyden sehr leicht, schon ohne Kondensationsmittel, unter Bildung von Anilen; nicht so mit Ketonen. J. Moses konnte vielfach mit gutem Erfolg das Jod zur Kondensation aromatischer Amine mit aromatischen Ketonen verwenden.

Er erhielt so beim Benzophenon im Vergleich mit älteren Methoden, bei denen Chlorzink als Kondensationsmittel diente[2]), in manchen Fällen gleiche und vielfach bessere Ausbeuten. Moses verglich auch die Wirkung von Jod mit derjenigen von Quecksilberjodid, Quecksilberchlorid und Kobaltchlorür bei der Kondensation von Benzophenon mit Anilin. Das Ergebnis ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Benzophenon, erhitzt mit Anilin $^1/_2$ Stunde lang auf 160°—170°

Katalysator . .	Jod	HgJ_2	$HgCl_2$	$CoCl_2$
Ausbeute . . .	80 %	70 %	65 %	60—65 %

[1]) J. Moses, Dissertation, Heidelberg 1911.
[2]) Reddelien, Ber. 42, 4759 (1909).

Ferner wurden Benzil, Benzoin, Isatin und Fluorenon mit aromatischen Aminen durch Jod kondensiert.

Beim Benzil wurden dabei Monanile und Dianile erhalten; Isatin dagegen lieferte nur Monanile. Von den Derivaten des Anilins reagierten die Nitraniline sehr schlecht mit Ketonen.

Was die Eigenschaften der Anile betrifft, so sind es meistens gefärbte Körper, die durch Säuren leicht in Basen und Ketone gespalten werden. Gewisse Derivate der Anile, wie z. B. Oxanile, sind dagegen beständiger; sie zeigen auch eine tiefere Farbe als die Muttersubstanzen.

Erwähnt werden soll noch, daß in der Tolilreihe die Schmelzpunkte der Metaverbindungen niedriger als die ihrer Ortho- und Paraisomeren liegen.

Schmelzpunkte von	Ortho-	Meta-	Para-
Benzilmonotolil	104°	91°	116°
Benzilditolil	143°	106°	161°
Benzointolil	141°	129°	145°

Von besonderem Interesse sind noch einige Isomerieerscheinungen, die Moses im Laufe seiner Untersuchungen beobachtete. Sie gehören vermutlich zu den in der organischen Chemie vielfach bekannt gewordenen Isomeren, die nach van't Hoffs sterochemischen Grundannahmen nicht zu erklären sind. E. Knoevenagel[1]) glaubt durch seine Theorie der Motomerie viele dieser Isomerien durch die Annahme verschiedenartiger bestimmter Bewegungen der Atome innerhalb der Moleküle in Zusammenhang bringen zu können mit den Erscheinungen bei Körpern mit sogenannten konjugierten Doppelbindungen nach Thiele und mit denen der Desmotropie, der Tautomerie, der Waldenschen Umlagerung bei optischen Isomeren usw. Nach dieser Motomerie sind die beiden Formen des Benzophenons als energieisomere Verbindungen molekular-chemisch gedeutet. Die α- oder energieärmere Form ist die stabile Form, die durch Energiezufuhr

[1]) Ber. 40, 508 (1907); Verhandl. d. Naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg 11, 209 (1907); vgl. auch Ber. 36, 2806 (1903); Ann. Chem. 311, 203 (1900).

in die β- oder energiereichere Form (labile) umgewandelt werden kann.[1])

Wenn Benzophenon in zwei solchen Formen existiert, so ist zu erwarten, daß zu beiden Formen, wenn nicht immer, so doch häufiger, isomere Derivate von verschiedenem Energiegehalt bestehen werden, die verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

Die in dieser Richtung von J. Moses angestellten Versuche haben insofern zur Lösung dieser schwierigen Fragen beigetragen, als es ihm gelang, zwei isomere Benzophenonanile aufzufinden. Die Versuche sollen von Knoevenagel und seinen Schülern bei anderen Anilen, die anscheinend in zwei Formen existieren, auch nach anderen Richtungen fortgesetzt werden, die auf die Feststellung chemischer, das ist innermolekularer Isomerie abzielen. Hier seien nur die beiden Formen des Benzophenonanils kurz erwähnt.

In der Literatur findet man verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt von Benzophenonanil. Reddelien[2]) gibt ihn zu 117° an, Mackenzie[3]) und Busch[4]) zu 113°—114°, ja sogar zu 109° wird er angegeben. Busch bezweifelt die Existenz verschiedener Formen dieses Körpers. Durch Behandlung des Anils mit flüssiger Luft hat Moses aus dem bei 112° schmelzenden Körper den bei 117° schmelzenden erhalten. Aus den Experimenten, die er darüber mitteilt, kann man sicher schließen, daß das Benzophenonanil in zwei Formen existiert: in der α-Form vom Schmp. 117° und der β-Form vom Schmp. 112°. Im festen Zustande geht durch die flüssige Luft die Umwandlung, wie oft in anderen Fällen, hier anscheinend nicht vor sich.

Bei der Darstellung von Benzophenonanil bei 160°—170° bekam Moses ein Anil vom Schmp. 112°, das wahrscheinlich die energiereichere Form ist. Das bei 117° schmelzende Produkt erhielt er durch Abschreckung des geschmolzenen Körpers vom Schmp. 112° mit flüssiger Luft. Es ist vermutlich die energieärmere Form, schon des höheren Schmelz-

[1]) Schaum nnd Schoenbeck, Ann. Phys. 8, 652 (1902).
[2]) Ber. 42, 4760 (1909).
[3]) Journ. Chem. Soc. 79, 1212 (1901).
[4]) Ber. 43, 2556 (1910).

punktes wegen, und weil ein Abkühlen mit flüssiger Luft nach manchen Analogien energieentziehend wirkt.

Schwefelung aromatischer Amine.

(Nach Versuchen von Daniel Sakom.)

Thiodiphenylamin: Diese Verbindung wurde zuerst von Bernthsen[1]) beim Verschmelzen von Diphenylamin mit Schwefel bei 200°—265° während 6—8 Stunden erhalten. Es entstanden dabei 50—60% Thiodiphenylamin vom angewandten Diphenylamin.

Die gleiche Reaktion verläuft bei Gegenwart von ungefähr 1% Jod bei ungefähr 185° in etwa 10 Minuten; die Schwefelwasserstoffabspaltung beginnt schon bei 150° (ohne Jod bei 200°) und geht am besten bei etwa 180°—190°.

Das sich entwickelnde Gas wurde in einer Hempelschen Gasbürette über schwefelwasserstoffgesättigtem Petroleum gemessen. Auf diese Weise konnte die Reaktion leicht annähernd quantitativ verfolgt werden. Bei allen mit Schwefelwasserstoffentwicklung vor sich gehenden Reaktionen, sowie bei den weiter unten besprochenen Ammoniakabspaltungen und denjenigen Oxydationsreaktionen in Schwefelsäure, bei denen sich Schwefeldioxyd entwickelte, wurde zu solchen Messungen der Gase stets wie folgt verfahren.

In das auf die gewünschte Temperatur vorgewärmte Ölbad wurde das Kölbchen, das die abgewogenen Mengen Substanz enthielt und mittels eines Dreiweghahnes mit einer Hempelschen Gasbürette verbunden war, eingesenkt. Sobald die Substanz schmolz und die ersten Gasbläschen zu sehen waren, wurde der Stand des Petroleums, über dem das Gas aufgefangen wurde, abgelesen und von diesem Punkte aus die Menge des entwickelten Gases gerechnet. Sobald die Gasbürette mit Schwefelwasserstoff gefüllt war, wurde das Gas gemessen, mit Hilfe des Dreiweghahnes entleert und die Bürette von neuem wieder gefüllt.[2])

---

[1]) Ann. Chem. **230**, 77 (1885).

[2]) Bei analogen Versuchen wurden abgespaltenes Ammoniak und Schwefeldioxyd zur genaueren Ermittlung auch über Quecksilber aufgefangen.

Um einen Vergleich zwischen dem Gang der Reaktion mit und ohne Jod ziehen zu können, wurden stets zwei Versuche im gleichen Ölbade durchgeführt und die entwickelten Gasmengen dabei beobachtet. Die folgende Tabelle enthält ein charakteristisches Beispiel für zwei dieser in vielen Reihen angestellten Versuche[1]):

2 g Diphenylamin, 0,8 g Schwefel, ca. 0,02 g Jod			2 g Diphenylamin, 0,8 g Schwefel, ohne Jod		
Dauer der Reaktion	ccm H_2S	Temp. im Ölbade	Dauer der Reaktion	ccm H_2S	Temp. im Ölbade
Stand des Petroleums beim Beginn der Reaktion	20	188°	Stand des Petroleums beim Beginn der Reaktion	14	188°
1 Min.	32	„	2 Min.	1	„
1 „	40	„	2 „	1	„
1 „	75	„	3 „	1	„
2 „	100	„	2 „	0	„
2 „	22	„	1 „	0	„
2 „	1	„			
9 Min.	270 ccm	188°	10 Min.	3 ccm	188°

0,4 g Schwefel müßten dabei theoretisch 262 ccm bei 0° und 760 mm Druck und etwa 278 ccm bei Zimmertemperatur liefern. Die Reaktion mit Jod verlief also nahezu quantitativ.

Das Reaktionsprodukt zeigt auch bei größeren Versuchsansätzen sofort den richtigen Schmelzpunkt (180°) und bedarf meist keiner weiteren Reinigung.

Thio-α-dinaphtylamin aus α-Dinaphtylamin und Schwefel.

Diese Verbindung, die zuerst von Kehrmann[2]) bei sechsstündigem Erhitzen von α-Dinaphtylamin mit Schwefel auf 220°—240° in 20—25prozent. Ausbeute erhalten wurde, entsteht bei Zusatz von Jod bedeutend leichter.

---

[1]) Vgl. Sakom, Dissertation, Heidelberg 1910.

[2]) Ann. Chem. 322, 51 (1902).

1 g α-Dinaphtylamin, 0,23 g Schwefel und etwa 1% Jod wurden im Ölbade 9 Minuten lang auf 163° erhitzt. In dieser Zeit entwickelten sich 68 ccm Schwefelwasserstoff (ohne Jod unter denselben Bedingungen 5 ccm) gegenüber 75 ccm der Theorie bei 0° und 760 mm.

Das Reaktionsprodukt schmolz roh bei 142°, einige Male aus Toluol umkrystallisiert bei 176°. Reinausbeute 50—60%.

Thio-β-dinaphtylamin aus β-Dinaphtylamin und Schwefel.

Der Körper wurde zuerst von Ris[1]) erhalten bei 10stündigem Erhitzen von β-Dinaphtylamin mit Schwefel auf 240°. Sakom erhielt ihn aus β-Dinaphtylamin beim Erhitzen mit Schwefel auf 190° ohne Zusatz von Jod in 62 Minuten, mit Jod in 10 Minuten.[2])

Mit etwa 1% Jod wurden aus 1,3 g Dinaphtylamin und 0,3 g Schwefel bei 189° in 10 Minuten 90 ccm Schwefelwasserstoff entbunden; die theoretische Menge beträgt 98 ccm bei 0° und 760 mm. Das Rohprodukt schmilzt bei 213°, einmal umkrystallisiert aus Benzol bei 230°.

Mit oder ohne (?) Jod entstand das Thio-β-dinaphtylamin in einer Ausbeute von 80—90% der Theorie.

Thio-β-dinaphtylamin aus β-Naphtylamin und Schwefel (nach Versuchen von H. J. Berlin).

2,86 g (20 MM) β-Naphtylamin und 0,64 g (20 MM) Schwefelblumen wurden unter Zugabe von etwa 0,01—0,02 g Jod in einem dickwandigen, mit einer Quecksilberbürette verbundenen Reagensrohre im Ölbade erhitzt. Bei 200° Bad-

---

[1]) Ber. 19, 2240 (1886).

[2]) Der hier erwähnte Versuch ohne Jodzusatz wurde allerdings mit einem β-Dinaphtylamin ausgeführt, das aus β-Naphtylamin durch Erhitzen mit geringen Mengen von Jod als Katalysator unter Ammoniakabspaltung bereitet worden war. Nach den einander gegenüberstehenden Versuchen von Ris und von Sakom ist es wahrscheinlich, daß das von Sakom benutzte, durch Krystallisation zwar gereinigte β-Dinaphtylamin von seiner Bereitung her noch Spuren von Jod enthielt. Ein jodfreies, ohne Anwendung von Jod bereitetes β-Dinaphtylamin stand damals nicht zur Verfügung.

temperatur fängt eine Schwefelwasserstoffentwicklung an. Wenn etwa 120 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 223 ccm) entwickelt sind, hört die Gasvermehrung auf. Die noch fehlende zweite Hälfte Schwefelwasserstoff vereinigt sich offenbar sogleich mit dem abgespaltenen Ammoniak zu Ammoniumsulfid. Nach $2^1/_2$stündigem Erhitzen wird die Reaktionsschmelze mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an einmal umkrystallisierter, bei 228° schmelzender Substanz beträgt 2,4 g oder 80% der theoretischen Menge. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man grünlichgelbe Krystalle, die in ihrem Schmp. 236° und sonstigen Eigenschaften mit dem Thio-β-dinaphtylamin, das Sakom und auch Ris erhalten haben, übereinstimmen.

Thiophenyl-β-naphtylamin.[1]) Zuerst erhielt Kym diese Verbindung, später Kehrmann bei 3 Minuten langem Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin und Schwefel bis zum Sieden in einer Ausbeute von 30—40% nach ziemlich schwieriger Reinigung.

2 g Phenyl-β-naphtylamin werden mit 0,58 g Schwefel und etwa 1% Jod auf 178° erhitzt. In 12 Minuten entwickeln sich 187 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 190 ccm bei 0° und 760 mm), ohne Jod in 14 Minuten unter gleichen Bedingungen 3 ccm; das Rohprodukt schmilzt bei 156°, einige Male aus Toluol umkrystallisiert bei 176°. Die Reinausbeute beträgt bis zu 70% der Theorie.

Thiophenyl-α-naphtylamin.[2]) Diese Verbindung wurde zuerst von Kym bei 6stündigem Erhitzen von Phenyl-α-naphtylamin mit Schwefel auf 240° erhalten. Die Ausbeute betrug 20—25%.

2 g Phenyl-α-naphtylamin werden mit 0,58 g Schwefel und etwa 1% Jod auf 180° erhitzt. In 6 Minuten haben sich 186 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 190 ccm bei 0° und 760 mm) entwickelt, ohne Jod unter gleichen Verhältnissen 5 ccm; der Schmelzpunkt des Rohproduktes betrug 120°, mehrere Male aus Toluol umkrystallisiert 137°. Ausbeute bis zu 70% der Theorie.

---

[1]) Kym, Ber. 23, 2466 (1890); Kehrmann, Ann. Chem. 322, 47 (1902).

[2]) Kym, Ber. 23, 2464 (1890).

Einwirkung von Schwefel auf Chlorphenylnaphtylamine. Von den vier von Sakom dargestellten Chlorphenylnaphtylaminen: o-Chlorphenyl-β-naphtylamin, m-Chlorphenyl-β-naphtylamin, m-Chlorphenyl-α-naphtylamin, p-Chlorphenyl-β-naphtylamin konnten nur die zwei, bei denen das Chlor in Metastellung sich befindet, durch Schwefelung in die entsprechenden Thioverbindungen übergeführt werden.

Erhitzt man p- oder o-Chlorphenyl-β-naphtylamin mit Schwefel, so entwickelt sich außer Schwefelwasserstoff noch Salzsäure. Welcher Art aber die Verbindungen sind, die dabei entstehen, wurde noch nicht untersucht.

Thio-m-chlorphenyl-β-naphtylamin. 5 g m-Chlorphenyl-β-naphtylamin und 1,25 g Schwefel werden mit etwa 1% Jod auf 180° erhitzt. In 9 Minuten entwickeln sich 435 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 409 ccm bei 0° und 760 mm), ohne Jod nur 42 ccm. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Toluol bekommt man die Verbindung rein vom Schmp. 163°. Reinausbeute bis zu 70%.

Die Lösuug in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichblau und wird durch Zusatz von Salpetersäure dunkelblau.

0,2288 g gaben 0,1310 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}NClS$. Ber. S 11,30 Gef. S 11,42%.

Thio-m-chlorphenyl-α-naphtylamin. 2 g m-Chlorphenyl-α-naphtylamin werden mit 0,5 g Schwefel und etwa 1% Jod auf 180° erhitzt. In 5 Minuten entwickeln sich 177 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 172 ccm bei 0° und 760 mm), ohne Jod 5 ccm. Ausbeute an reinem Produkt 70%. Umkrystallisiert aus Toluol schmilzt der Körper bei 172°. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau gefärbt. Auf Zusatz von Salpetersäure wird sie fuchsinrot.

0,1766 g gaben 0,1488 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}NClS$. Ber. S 11,30 Gef. S 11,51%.

Thio-m-tolyl-β-naphtylamin. 5 g m-Tolyl-β-naphtylamin und 1,33 g Schwefel werden mit etwa 1% Jod auf 180° erhitzt. In 12 Minuten entstehen 465 ccm Schwefelwasserstoff (anstatt 435 ccm bei 0° und 760 mm), ohne Jod 13 ccm. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Toluol. Schmp. 168°—169°. Ausbeute bis zu 80% der Theorie.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau gefärbt. Auf Zusatz von Salpetersäure wird sie dunkelblau.

0,1845 g gaben 0,1633 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}S$. Ber. S 12,18 Gef. S 12,08 %.

Übersicht
über die Schwefelung sekundärer aromatischer Amine.

Schwefelung von	Beginn d. Reaktion mit Jod	Reaktionstemperatur		Reaktionsdauer		Ausbeute (rein)		Schmelzpunkt
		mit Jod	ohne Jod	mit Jod	ohne Jod	mit Jod	ohne Jod	
1. Diphenylamin	150°	180°	2)-265°	9 Min.	6-8 Std.	bis 100 %	50—65 %	180°
2. α-Dinaphtylamin . . .	145°	163°	220-240°	9 „	6 „	50—60 „	20—25 „	176°
3. β-Dinaphtylamin	170°	190°	—	10 „	—	80—90 „	—	236°
4. Phenyl-β-naphtylamin .	170°	178°	Siede-T.	12 „	3 Min.	70 „	30—40 „	176°
5. Phenyl-α-naphtylamin .	150°	180°	240°	6 „	6 Std.	70 „	20—25 „	137°
6. m-Chlorphenyl-β-naphtylamin . . .	155°	180°	—	9 „	—	70 „	—	163°
7. m-Chlorphenyl-α-naphtylamin . . .	150°	180°	—	5 „	—	70 „	—	162°
8. m-Tolyl-β-naphtylamin	170°	180°	—	12 „	—	80 „	—	162°

Sekundäre Naphtylarylamine.

Kondensationen zwischen Naphtolen und aromaschen Aminen (nach Versuchen von D. Sakom). Die Darstellung der Naphtylarylamine geschieht allgemein so, daß die entsprechenden Mengen Naphtol mit den aromatischen Aminen unter Zusatz von etwa 1 % Jod erhitzt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge ausgekocht, bis noch vorhandene unveränderte Ausgangsmaterialien entfernt waren. Der Rückstand wurde darauf getrocknet und im Vakuum destilliert.

Phenyl-β-naphtylamin.[1]) 5 g (1 Mol) β-Naphtol, 6 g (2 Mol) Anilin und etwas Jod werden im Ölbade 7 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Sdp. 15 mm 236°—238°. Schmp. rein 108°. Ausbeute fast quantitativ.

Phenyl-α-naphtylamin.[2]) 5 g (1 Mol) α-Naphtol, 6 g (2 Mol.) Anilin und etwas Jod werden 8 Stunden lang im Ölbade auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 9,5 mm 222°—225°. Schmp. 60°. Ausbeute rein 35—40%.

o-Chlorphenyl-β-naphtylamin. 30 g β-Naphtol, 36 g o-Chloranilin und etwas Jod werden 5—6 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 13,5 mm 236°—238°. Umkrystallisiert aus Alkohol Schmp. 89°. Ausbeute an destilliertem Produkt 60% der Theorie.

Chloranalyse. 0,1684 g gaben 0,0936 g Chlorsilber.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13,94 Gef. Cl 13,75%.

Der Körper gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure dunkelrot wird.

o-Chloranilin und α-Naphtol. 30 g α-Naphtol, 36 g o-Chloranilin und ein wenig Jod werden 6—7 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 9,5 mm 222°—225°. Ausbeute 34%.

Im Destillierkolben bleibt noch eine große Menge schwarzer Substanz, die sich auch im absoluten Vakuum nicht überdestillieren läßt.

Die in die Vorlage überdestillierte Substanz enthält kein Chlor. Sie ist nach Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Siedepunkt und Schmelzpuukt (60°), sowie Mischschmelzpunkt (60°) identisch mit dem Phenyl-α-naphtylamin.

m-Chlorphenyl-β-naphtylamin. 30 g β-Naphtol, 36 g m-Chloranilin und ein wenig Jod werden 2 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 11 mm 250°—253°. Schmp. 101° (umkrystallisiert aus Alkohol). Ausbeute mehr als 95%. — Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt diese Verbindung schwach gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure braun wird.

---

[1]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 14612; Graebe, Ber. 13, 1850 (1880); Merz u. Weith, ebenda 13, 1300 (1880); E. Friedländer, ebenda 16, 2076 (1883).

[2]) Girard u. Voigt, Jahresb. 1871, S. 718; vgl. auch vorige Fußnote.

0,2103 g gaben 0,1175 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13,94 Gef. Cl 13,83%.

m-Chlorphenyl-α-naphtylamin. 20 g Naphtol, 24 g m-Chloranilin und ein wenig Jod werden 4 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 13 mm 245°—248°. Schmp. rein 73°. Ausbeute an destilliertem Produkt 50% der Theorie. Die Verbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Farbenreaktionen wie die entsprechende β-Verbindung.

0,2223 g gaben 0,1231 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$ Ber. Cl 13,94 Gef. Cl 13,75%.

p-Chlorphenyl-β-naphtylamin. 15 g β-Naphtol, 12 g p-Chloranilin und etwas Jod werden ungefähr 2 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. — Sdp. 13 mm 251,5°. Schmp. 101° (umkrystallisiert aus Alkohol). Ausbeute 90% der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung schwach gelbliche Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure orangerot wird.

0,1900 g gaben 0,1067 g Chlorsilber.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13,94 Gef. Cl 13,88%.

p-Chloranilin und α-Naphtol. Beim Erhitzen von α-Naphtol mit p-Chloranilin wird ebenso wie beim Versuch mit o-Chloranilin Chlor zum Teil abgespalten und man bekommt neben viel Harz etwa 30% Phenyl-α-naphtylamin.

o-Tolyl-β-naphtylamin.[1]) 10 g β-Naphtol, 15 g o-Toluidin und ein wenig Jod werden 7 Stunden lang im Ölbade auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 14 mm 235°—237°. Schmp. 95° (umkrystallisiert aus Ligroin). Ausbeute an destilliertem Produkt 70% der Theorie.

m-Tolyl-β-naphtylamin wurde zuerst von Bucherer und Seyde[2]) durch Erhitzen von β-Oxnaphtoesäure mit m-Toluidin und Bisulfit in einer Ausbeute von 34% erhalten.

15 g β-Naphtol, 15 g m-Toluidin und etwas Jod werden 7 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Sdp. 15 mm 243° bis 246°. Schmp. 68°—69° (umkrystallisiert aus Alkohol). Ausbeute an reinem Produkt über 90% der Theorie.

---

[1]) Friedländer, Ber. 16, 2082 (1883).

[2]) Dies. Journ. 75, 269 (1907).

Übersicht über die Wasserabspaltung zwischen α- oder β-Naphtol mit aromatischen Aminen.

Reaktionsprodukt	Reaktions-Temperatur		Reaktionsdauer in Stunden		Ausbeute (rein) in Prozenten		Schmelz- und Siedepunkte
	mit Jod	nach and. Methoden	mit Jod	nach and. Methoden	mit Jod	nach and. Methoden	
Phenyl-β-naphtylamin	180°—190°	280°	7	9	95	90	Sdp. 15 mm 236°—238° Schmp. 108°
Phenyl-α-naphtylamin	180°—200°	280°	8	9	37	26	Sdp. 9,5 mm 222°—225° Schmp. 60°
o-Chlorphenyl-β-naphtylamin .	180°—200°	—	5—6	—	60	—	Sdp. 13,5 mm 236°—238° Schmp. 89°
m-Chlorphenyl-β-naphtylamin .	180°—200°	—	2	—	95	—	Sdp. 11 mm 250°—253° Schmp. 101°
m-Chlorphenyl-α-naphtylamin .	180°—200°	—	4	—	50	—	Sdp. 13 mm 245°—248° Schmp. 73°
p-Chlorphenyl-β-naphlylamin .	180°—200°	—	2	—	90	—	Sdp. 13 mm 251,5° Schmp. 101°
o-Tolyl-β-naphtylamin	180°—200°	280°	8	9	70	80	Sdp. 14 mm 235°—237° Schmp. 95°
m-Tolyl-β-naphtylamin . . .	180°—200°	100°	7	7	90	34	Sdp. 15 mm 243°—246° Schmp. 68°—69°
p-Chlor-o-tolyl-β-naphtylamin .	180°—200°	—	5	—	50	—	Sdp. 15,5 mm 262°—264° Schmp. 75°

p-Chlor-o-tolyl-β-naphtylamin. 10 g Naphtol, 12 g p-Chlor-o-toluidin und ein wenig Jod werden 5 Stunden lang im Ölbade auf 180°—200° erhitzt. — Sdp. bei 15,5 mm 262°—264°. Das gelblich gefärbte Destillat bleibt sehr leicht längere Zeit flüssig. Verdünnt man mit Äther und kühlt mit Eis, so erstarrt das Produkt allmählich. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 75°. Die Ausbeute an destilliertem Produkt beträgt 50%.

In konzentrierter Schwefelsäure gibt diese Verbindung gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure karminrot wird.

0,2020 g gaben 0,1082 g Chlorsilber.

$C_{17}H_{14}NCl$. Ber. Cl 13,24 Gef. Cl 13,07%.

α-Chlor-β-naphtol und Anilin. 10g α-Chlor-β-naphtol, 10 g Anilin und etwas Jod werden 7 Stunden lang auf 180° bis 200° im Ölbade erhitzt. Sdp. 15 mm 236°—238°. Schmp. 108° (umkrystallisiert aus Alkohol). Ausbeute etwa 30%. Die Verbindung gibt keine Chlorreaktionen und ist identisch mit Phenyl-β-naphtylamin.

Ammoniakabspaltung zwischen α-Naphtylamin und aromatischen Aminen. (Nach Versuchen von H. J. Berlin).

Phenyl-α-naphtylamin. 43 g (1 Mol) α-Naphtylamin werden mit 28 g (1 Mol) Anilin unter Zugabe von etwa 0,3 g Jod in einem mit Kühlrohr versehenen Rundkölbchen im Ölbade erhitzt. Bei 225° setzt Ammoniakentwicklung ein, die man bei 230° während 6 Stunden unterhält. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaktionsmasse merklich dicker und die Ammoniakentwicklung deutlich schwächer geworden. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man noch weitere 2 Stunden lang auf 250°. Das Reaktionsprodukt wird von primären Aminen durch Waschen mit verdünnter Säure befreit. Nach dem Trocknen geht die Hauptmenge bei 222° (10 mm) über; der Rest destilliert von 222°—230°. Ausbeute an überdestilliertem Produkt 56,3 g, gleich 85% der Theorie. Girard und Vogt[1]) und auch Streiff[2]), die diese Substanz durch Erhitzen

[1]) Compt. rend. 73, 627 (1871); Bull. Soc. Chim. 18, 68 (1897).
[2]) Ann. Chem. 209, 152 (1881).

von salzsaurem α-Naphtylamin mit Anilin dargestellt haben, teilen über die Ausbeute nichts mit.

0,2783 g gaben 15,95 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm.

$C_{16}H_{13}N$. Ber. N 6,39 Gef. 6,50%.

o-Methoxyphenyl-α-naphtylamin. 24,6 g (1 Mol) o-Anisidin werden mit 29 g (1 Mol) α-Naphtylamin und 0,1 g Jod 7 Stunden lang auf 240°—250° erhitzt. Es tritt lebhafte Ammoniakabspaltung ein. Nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure erstarrt das Reaktionsprodukt krystallinisch. Siedepunkt bei 11 mm 226°—228°. Ausbeute 41 g, entsprechend 82% der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt das o-Methoxyphenyl-α-naphtylamin schneeweiße Krystalle vom Fp. 99,5° dar. Seine alkoholische Lösung besitzt blaue Fluorescenz.

0,3735 g gaben 17,75 ccm Stickstoff bei 18° und 762 mm.

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. N 5,62 Gef. 5,49%.

p-Methoxyphenyl-α-naphtylamin.[1]) 12,5 g (1 Mol) p-Anisidin und 14,5 g (1 Mol) α-Naphtylamin werden mit 0,05 bis 0,1 g Jod 3—4 Stunden lang auf 245° erhitzt. Bei 13 mm und 250°—252° geht das p-Methoxyphenyl-α-naphtylamin über und erstarrt zu einer weißen krystallinischen Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 110° besitzt. Ausbeute 17 g oder 68% der Theorie.

m-Chlorphenyl-α-naphtylamin. 38,5 g (1 Mol) m-Chloranilin und 43 g (1 Mol) α-Naphtylamin werden mit 0,1 bis 0,2 g Jod so lange auf 250°—260° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Bei 12 mm und 238°—241° destilliert das m-Chlorphenyl-α-naphtylamin in Form einer sehr zähen, strohgelben Flüssigkeit über, die in Kältemischung aus Eis und Kochsalz in kurzer Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Ausbeute an destilliertem Produkt 55 g oder 72% der Theorie. Schmp. 72,5°.

0,4086 g gaben 0,2322 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13,99 Gef. 14,05%.

---

[1]) D. R. P. 80669; Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenfabrik. III, S. 136.

p-Chlorphenyl-α-naphtylamin. 12,8 g (1 Mol) p-Chloranilin werden mit 14,5 g (1 Mol) α-Naphtylamin und etwa 0,1 g Jod im Ölbade 7 Stunden lang auf 260° und 2 Stunden lang auf 275° erhitzt; es findet lebhafte Ammoniakentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaktion schmilzt das Reaktionsprodukt, das graue Farbe besitzt, bei 96°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man gelbliche Prismen vom Schmp. 102°—103°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos; auf Zusatz von etwas Salpetersäure wird die Lösung blutrot.

0,1816 g gaben 0,1020 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13,99 Gef. 13,88%.

o-Tolyl-α-naphtylamin. 42,8 g (1 Mol) o-Toluidin und 57,2 g (1 Mol) α-Naphtylamin werden unter Zugabe von etwa 0,1 g Jod im Ölbade erhitzt. Bei 230° Badtemperatur beginnt eine Ammoniakentwicklung, die gegen 240° besonders lebhaft wird. Nach Verlauf von 5 Stunden wird das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden lang auf 260° erhitzt. Bei 9 mm Druck siedet das o-Tolyl-α-naphtylamin bei 198°—202°. Die Ausbeute an Destillat beträgt 50 g, entsprechend 53% der theoretischen Menge. Die auf diese Weise gewonnene Substanz ist flüssig und erstarrt auch in der Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht. E. Friedländer[1]) beschreibt das o-Tolyl-α-naphtylamin (dargestellt durch Erhitzen von zwei Molekülen o-Toluidin mit einem Molekül α-Naphtol und einem Molekül Chlorcalcium) als krystallinischen Körper vom Schmp. 94° bis 95°.

m-Tolyl-α-naphtylamin, 42,8 g (1 Mol) m-Toluidin werden mit 57,2 g (1 Mol) α-Naphtylamin und etwa 0,1 g Jod 8—10 Stunden lang im Ölbade auf 240° und zuletzt $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang auf 260° erhitzt. Bei 11 mm Druck und 234° bis 237° destilliert das m-Tolyl-α-naphtylamin in Form einer sehr dicken braunen Masse über, die in der Kältemischung (Eis und Kochsalz) wachsähnlich erstarrt. Durch Erwärmen mit schon sehr kleinen Mengen von Alkohol oder Äther verflüssigt sich die Substanz wieder. Sie konnte nicht umkrystalli-

[1]) Ber. 16, 2084 (1883).

siert werden. Die Ausbeute betrug 76 g (81,5% der Theorie) an destilliertem Rohprodukt, 234°—237° (11 mm). Zur Analyse wurde eine dreimal fraktionierte Substanz angewandt, die zwischen 234—235° bei 11 mm Druck siedete.

0,3867 g gaben 20,75 ccm Stickstoff bei 19° und 758 mm.

$C_{17}H_{15}N$. Ber. N 6,00 Gef. 6,12%.

p-Tolyl-α-naphtylamin. Gleiche Moleküle, 42,8 g p-Toluidin und 57,2 g α-Naphtylamin werden mit etwa 0,2 g Jod im Ölbade 6 Stunden lang auf 260°—270° erhitzt. Das nach dem Waschen mit 10prozent. Salzsäure und mit Wasser im Vakuum getrocknete Produkt erstarrt beim Erkalten. Es wird entweder aus Alkohol umkrystallisiert oder im Vakuum destilliert.

Die alkoholische Lösung besitzt gelbgrüne Fluorescenz und scheidet beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 78° ab. Sdp. 230° (10 mm). Ausbeute nach einmaligem Destillieren 70% der Theorie.

m-Xylyl-α-naphtylamin. 24,5 g (1 Mol) m-Xylidin und 28,6 (1 Mol) α-Naphtylamin werden mit 0,1 g Jod auf 250° 8 Stunden und dann noch 2 Stunden lang auf 260° erhitzt. Sdp. 9 mm 227°—232°. Der Körper geht als dicke, weingelbe Flüssigkeit über und wird nach längerem Stehen trübe und teilweise krystallinisch.[1])

ββ-Dinaphtylamin.[2]) 2,86 g β-Naphtylamin werden in einem mit Quecksilberbürette verbundenen Reagensrohre mit etwa 0,01—0,02 g Jod im Ölbade auf 230° erhitzt. Unter lebhaftem Aufbrausen spaltet das geschmolzene β-Naphtylamin fast quantitativ Ammoniak ab (218 ccm anstatt 223 ccm) und verwandelt sich in ββ-Dinaphtylamin. Die Reaktion dauert im ganzen 4 Stunden, wobei die Hauptmenge des Ammoniaks (202 ccm) in den ersten 2 Stunden entwickelt wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 160° und ist ziemlich rein, da es schon

---

[1]) Vgl. Girard u. Vogt, Bull. Soc. Chim. 18, 69 (1897).

[2]) Merz u. Weith, Ber. 13, 1300 (1880); 14, 2344 (1881); Calm, Ber. 15, 613 (1882); Liebermann u. Jacobsen, Ann. Chem. 211, 43 (1882); Benz, Ber. 16, 17 (1883); Klopsch, Ber. 18, 1586 (1885).

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den scharfen Schmp. 170,5° des ββ-Dinaphtylamins zeigt.

Führt man denselben Versuch unter denselben Bedingungen ohne Jod aus, so werden nur unbedeutende Mengen Ammoniak (15—20 ccm) abgespalten.

Auch noch auf andere Weise kann man ein ziemlich reines ββ-Dinaphtylamin in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man, anstatt trocken zu erhitzen, 50 g β-Naphtylamin mit 100 g Anilin unter Zugabe von etwa 0,1 g Jod 6 bis 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach vollendeter Reaktion wird die noch warme Anilinlösung des ββ-Dinaphtylamins in 1 Liter 10prozent. Salzsäure gegossen, auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene ββ-Dinaphtylamin wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und zum Schluß im Vakuumexsiccator getrocknet. Das gewonnene feinkrystallinische, grausilberne Produkt besitzt den Schmp. 164°.

p-p-Dioxydiphenylamin.[1]) 22 g p-Aminophenol werden mit etwa 0,05 g Jod auf 200° erhitzt, bis die Ammoniakabspaltung beendet ist (4—5 Stunden). Die erhaltene Schmelze wurde fein pulverisiert und das graubläuliche Pulver mit etwa 400 ccm Wasser aufgekocht. Die Lösung wurde unter Anwendung eines Heißwassertrichters abfiltriert. Beim Erkalten schied sich ein grausilberglänzender Niederschlag aus, der nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren aus Wasser scharf bei 169° schmolz. Weiteres Umkrystallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Ausbeute betrug nach dem ersten Umkrystallisieren 70% der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt des Produktes lag um 5,5° tiefer, als von Schneider für das p-Dioxydiphenylamin angegeben wird; es löste sich ebenso wie dieses farblos in Säuren, in Alkali mit blauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war, wie Schneider angibt, zwar blau gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser schlug aber die Farbe der Lösung nicht in braun, sondern in farblos um.

1. 0,1984 g gaben 0,5225 g Kohlendioxyd und 0,0969 g Wasser.
   0,3124 g gaben 20,1 ccm Stickstoff bei 16,5° und 728 mm.

[1]) Felix Schneider, Ber. 32, 689 (1899).

2. 0,2420 g gaben 0,6362 g Kohlendioxyd und 0,1159 g Wasser.
0,2630 g gaben 16,9 ccm Stickstoff bei 16,5° und 728 mm.

$C_{19}H_{11}O_2N$.	Ber.	C	71,64		H	5,47		N	6,97 %
	Gef.	C	71,83	71,70	H	5,44	5,36	N	7,22 7,22 „ .

Zur weiteren Identifizierung wurden nach Schneider 2 g des erhaltenen Produktes mit 12 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Gießen auf Eis und Wasser schied sich ein rosa gefärbtes krystallinisches Acetylderivat aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol seine Farbe nicht verlor und den Schmp. 132,5° zeigte. Schneider gibt den Schmelzpunkt zu 128,5° an. Die Analyse stimmte auf Triacetyl-p-dioxydiphenylamin.

0,2578 g gaben 0,6234 g Kohlendioxyd und 0,1221 g Wasser.

$C_{18}H_{17}O_5N$.	Ber.	C	66,05	H	5,20 %
	Gef.	C	65,95	H	5,30 „ .

Darstellung von 2-3-Diamidophenazin[1]) aus o-Phenylendiamin und Jod.

In eine Lösung von 2,16 g (2 Mol) o-Phenylendiamin in 75 ccm Alkohol werden 5 g (4 Atome) Jod, in 75 ccm Alkohol gelöst, portionsweise unter Umschütteln eingetragen. Das Reaktionsprodukt wird zwei Stunden lang stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade erhitzt und heiß mit einer stark verdünnten Ammoniaklösung versetzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols scheidet sich besonders beim Erkalten ein braungelber Niederschlag von 2-3-Diamidophenazin ab. Schmp. 264°. Ausbeute etwas mehr als 90% der Theorie.

Es löst sich, wie angegeben, in konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure mit grüner Farbe.

---

[1]) Griess, dies. Journ. [2] 3, 142 (1871); ebenda 5, 202; Rudolph, Ber. 12, 2212 (1879); Wiesinger, Ann. Chem. 224, 353 (1884); O. Fischer und Hepp, Ber. 23, 844 u. 2789 (1890); F. Ullmann und Mauthner, Ber. 35, 4302 (1902).

Übersicht über die Anamidabspaltungen zwischen primären aromatischen Aminen.

Reaktionsprodukt	Ausbeute mit Jod	Ausbeute nach and. Meth.	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Phenyl-α-naphtylamin	85%	fehlt	60°	222°, 10 mm
o-Methoxyphenyl-α-naphtylamin . . .	82%	—	99,5°	226°—228°, 11 mm
p-Methoxyphenyl-α-naphtylamin . . .	68%	—	110°	250°—252°, 13 mm
o-Tolyl-α-naphtylamin	53%	37%	flüssig	198°—202°, 9 mm
m-Tolyl-α-naphtylamin	81,5%	—	halbfest	234°—237°, 11 mm
p-Tolyl-α-naphtylamin	70%	49%	78°	230°, 10 mm
m-Chlorphenyl-α-naphtylamin	72%	—	72,5°	238°—241°, 12 mm
p-Chlorphenyl-α-naphtylamin	77% (roh)	—	103°	—
m-Xylyl-α-naphtylamin	70%	—	halbfest	227°—232°, 9 mm
β,β-Dinaphtylamin . .	fast quant.	quant.	171°	—
2-3-Diamidophenazin .	90%	ca 70%	264°	—
p-p-Dioxydiphenylamin	70%	—	169°	—

Reaktionen von α- oder β-Naphtol oder von α-Naphtylamin mit p- oder m-Phenylendiamin.

(Nach Versuchen von H. Dieterich.)

Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin. Diese Verbindung wurde zuerst von Rueff[1]) durch mehrstündiges Erhitzen von p-Phenylendiamin mit überschüssigem β-Naphtol auf 200° in 40 prozent. Ausbeute erhalten.

2,7 g (1 Mol) p-Phenylendiamin und 11 g (3 Mol) β-Naphtol wurden mit 0;05 g Jod 14 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten pulverisiert und unveränderte Ausgangsmaterialien mit verdünnter Natronlauge und mit Salzsäure entfernt. Der Rückstand wurde zur Trennung der Dinaphtyl- von der Mononaphtylverbindung mit Alkohol und Äther ausgezogen. Die Mononaphtylverbindung löst sich in Alkohol; die Dinaphtylverbindung bleibt in einer

[1]) Ber. 22, 1080 (1889).

Rohausbeute von 8,5 g oder 94% der Theorie ungelöst. Das Produkt ist hellgrau und schmilzt bei 224°. Es wird aus Anilin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren erhält man noch 6,5 g vom Schmp. 234°.

Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin.[1]) 8,1 g (1 Mol) destilliertes m-Phenylendiamin wurde mit 33 g (3 Mol) β-Naphtol und 0,15 g Jod im Kohlensäurestrome 4 Stunden auf 210° und dann 4 Stunden auf 280° erhitzt. Die Wasserabspaltung läßt sich schon bei 200° beobachten. Die Rohschmelze hat ein hellbraunes, krystallinisches Aussehen.[2]) Die Schmelze wurde im Mörser zerkleinert und dreimal mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Die dazu angewandte Lauge darf nicht zu konzentriert sein, weil sich β-Naphtol in starker Natronlauge schwer löst. Dann wurde die Masse im Soxhletapparat mit Alkohol ausgezogen, wobei sich nach den Angaben der Literatur die gebildete Mononaphtylverbindung löst und beim Versetzen mit Wasser wieder abscheidet. Der Alkoholauszug war intensiv rot gefärbt, während der Rückstand (ca. 27 g) schon ziemlich rein weiß aussah und den Schmp. 189° zeigte gegen den in der Literatur angeführten von 192°. Die Masse wurde dann in heißem Anilin gelöst, mit Tierkohle behandelt und heiß abgesaugt, worauf der Dinaphtylkörper sofort ausfiel. Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 192° 24 g oder 88% der Theorie. — Als Nebenprodukt entstanden noch 2 g Mononaphtyl-m-phenylendiamin, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 128° zeigte.

Di-α-naphtyl-p-phenylendiamin.[3]) 4 g (1 Mol) p-Phenylendiamin, 15 g (3 Mol) α-Naphtol und 0,05 g (1%) Jod werden in einer Kohlensäureatmosphäre 10 Stunden lang auf

---

[1]) Dahl & Co., D.R.P. 74782 (1892), vgl. Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenfabrikation III, S. 518; F. Gaess u. E. Elsaesser, Ber. 26, 977 u. 3087 (1893).

[2]) Das Verfahren, unter Luftabschluß durch Kohlensäure zu arbeiten, wurde fortan auf alle Diaminkondensationen übertragen; auch die zur Reinigung der Körper notwendigen Arbeiten wurden, wenn angängig, in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen, da sonst leicht Oxydationen unter starker Verfärbung stattfinden.

[3]) Merz und Strasser, dies. Journ. [2] 60, 559 (1899).

240° und darauf 5 Stunden lang auf 280° erhitzt. Der schmutzig rötliche Kuchen wurde im Mörser zerrieben und dann im Soxhletapparat 10 Stunden lang mit Alkohol ausgezogen, wobei ein rötlichbrauner Auszug ablief. Der Rückstand wurde in Anilin gelöst, mit Tierkohle behandelt und umkrystallisiert. Ausbeute: 7,5 g vom Schm. 205°, entsprechend 56,4% der theoretischen Ausbeute. Derselbe Versuch wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Da bei obiger Reaktion große Mengen Ammoniak wahrgenommen wurden, wurde festgestellt, bei welcher Temperatur p-Phenylendiamin allein mit Jod Ammoniak abspaltet. Es zeigte sich, daß 0,2 g Diamin mit etwas Jod in 12 Minuten bei 220° 35,2 ccm Ammoniak lieferten, während dieselbe Menge Diamin ohne Jod nur 1,6 ccm in mehr als einer Stunde ergab. Da das Reaktionswasser durch Kondensation von p-Phenylendiamin mit α-Naphtol erst zwischen 140° und 160° auftrat, wurde die Kondensation bei höchstens 200° nochmals durchgeführt.

5,4 g p-Phenylendiamin, 22 g α-Naphtol und 0,1 g Jod wurden 18 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt; dann wurde die Temperatur noch 2 Stunden lang auf 200° gehalten. Ammoniak entwickelte sich nur schwach. Ausbeute nur 2,5 g vom Schmp. 183°, was 14% der Theorie entsprechen würde. Der Alkoholauszug wurde mit Wasser versetzt, wobei eine große Menge eines hellblauen Produktes ausfiel, das nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Wasser getrocknet, zwischen 87° und 89° schmolz. Im ganzen waren es 13,2 g. Der Körper löst sich in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton, wurde daraus aber nicht krystallinisch erhalten. Immer fiel beim Abdunsten eine ölige Masse aus. Vermutlich ist dieses Produkt das Mononaphtyl-p-phenylendiamin, das durch eine gefärbte, schwer zu beseitigende Substanz, anscheinend ein Oxydationsprodukt, verunreinigt ist. Es wurde im besten Falle nur eine Ausbeute von 36,4% der Theorie an Mononaphtyl-p-phenylendiamin erzielt.

Di-α-naphtyl-p-phenylendiamin. 4 g (1 Mol) p-Phenylendiamin und 0,04 g Jod wurden 10 Stunden lang auf 260° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann

etwa 6 Stunden lang mit Alkohol ausgezogen und das Rohprodukt aus Anilin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren erhält man ein helles, grünlich-gelbstichiges Produkt vom richtigen Schmp. 204°. Ausbeute etwa 86% der Theorie.

Versuch zur Darstellung von Di-α-naphtyl-m-Phenylendiamin[1]) aus a) m-Phenylendiamin und α-Naphtol. 5,4 g m-Phenylendiamin, 22 g α-Naphtol und 0,05 g Jod wurden in einer Kohlensäureatmosphäre 9 Stunden lang auf 260° erhitzt. Die Wasserbildung begann bei 170° und wurde bei 200° heftig; nach 9 Stunden hörte sie vollständig auf. Es wurde stets nur ein öliges, schwarzes Produkt erhalten.

b) m-Phenylendiamin und α-Naphtylamin. Analog dem vorhergehenden Versuche erhitzt man 5,4 g m-Phenylendiamin, 22 g α-Naphtylamin und 0,05 g Jod in einer Kohlensäureatmosphäre 8 Stunden lang im Ölbad auf 260°. Große Mengen Ammoniak entwichen. Nach 7 Stunden hörte die Gasentwicklung auf. Aus der öligen Masse konnte das Di-α-naphtyl-m-phenylendiamin nicht gewonnen werden. Es gelang auch selbst nach den für die erwartete Substanz bekannten Verarbeitungsmethoden nicht, das Di-α-naphtyl-m-phenylendiamin zu erhalten.

Übersicht über die Diaryldiamine.

Darstellung von	Reaktionsdauer		Temperatur		Ausbeute	
	bisher	mit Jod	bisher	mit Jod	bisher	mit Jod
Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin aus p-Phenylendiamin und β-Naphtol	—	14	200	200	40%	94% roh, Schmp. 224° anstatt 234°
Di-α-naphtyl-p-phenylendiamin aus p-Phenylendiamin und α-Naphtol	16	15	250—290—305	240—280	80,6%	56,4% rein, Schmp. 205°

[1]) Merz u. Strasser, dies. Journ. [2] 60, 550 (1899).

Darstellung von	Reaktionsdauer		Temperatur		Ausbeute	
	bisher	mit Jod	bisher	mit Jod	bisher	mit Jod
Di-α-naphtyl-p-phenylendiamin aus p-Phenylendiamin und α-Naphtylamin	—	15	—	260—280	—	86 % rein, Schmp. 203° anstatt 205°
Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin aus m-Phenylendiamin und β-Naphtol	24	8	260—280—300	210—280	78 %	96 % roh, Schmp. 189° anstatt 192°

Kondensation von Anilin mit Alkoholen unter Bildung sekundärer und tertiärer Amine.

Monomethylanilin. Zur Darstellung des Monomethylanilins wurden 27,9 g (1,5 Mol) Anilin, 6,4 g (1 Mol) Methylalkohol und 0,2 g Jod (1 %) in der Bombe 9 Stunden lang auf 230° erhitzt. Eine starke Wasserschicht hatte sich gebildet. Um das überschüssige Anilin zu entfernen, wurde nach Hofmanns[1]) Angaben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich kein festes Anilinsulfat mehr abschied. Nach dem Absaugen und Trocknen hinterblieben 14 g Sulfat, was dem Anilinüberschuß entspricht. Aus dem Filtrat wurden mit Alkali die freien Basen abgeschieden und destilliert. Sdp. 188°—189°. Im ganzen wurde eine Rohausbeute von 20,6 g erhalten, was 97 % der Theorie, auf Methylanilin berechnet, entspricht. Zur Prüfung des Produktes auf Reinheit wurde an Stelle von Acetylchlorid, das Hofmann verwandte, Essigsäureanhydrid benutzt. Aus 3 g des Rohproduktes wurde beim Acetylieren 3,2 g Acetylderivat vom Schmp. 101° erhalten, was 2,2 g oder 73,3 % an reinem Monomethylanilin bedeutet. Da Verluste bei so kleinen Mengen unvermeidlich sind, dürfte der Gehalt an Methylanilin noch höher sein.

Dimethylanilin. 20 g (1 Mol) Anilin, 20 g (3 Mol) Methylalkohol und 0,4 g Jod werden im Druckgefäß 7 Stunden

[1]) Hofmann, Ber. 7, 523 (1874).

lang auf 230° erhitzt. Eine starke wäßrige Schicht hatte sich am Boden des Gefäßes abgesetzt. Die Hauptmenge ging bei 192—193° über; aufgefangen wurde von 190°—198°. Erhalten wurden im ganzen 25 g (Theorie 26,6 g), also 95% Rohausbeute. Zur Feststellung des Gehaltes an Monomethylanilin wurden 18 g dieses Produktes über Essigsäureanhydrid destilliert und 15,5 g reines Dimethylanilin erhalten, das von 190°—193° überging, entsprechend mindestens 86% Ausbeute.

Monoäthylanilin. 18,6 g (2 Mol) Anilin, 4,6 g (1 Mol) Äthylalkohol und 0,2 g Jod wurden 10 Stunden lang in der Bombe auf 220° erhitzt. Druck konnte nach Beendigung der Reaktion, wie überhaupt bei diesen Alkylierungen, nicht konstatiert werden. Die weitere Behandlung geschah wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Das überschüssige Anilin wird mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Es entstehen 14,6 g Anilinsulfat, entsprechend dem angewandten Überschuß an Anilin. Sdp. 206°—212°. Rohausbeute 11,5 g (anstatt 12,1 g), entsprechend 95% der Theorie. — Aus 3 g wurde mit Essigsäureanhydrid das Acetylderivat hergestellt. Ausbeute 3 g vom Schmp. 53° (anstatt 54°), entsprechend mindestens 75% reinem Monoäthylanilin.

Diäthylanilin. 18,6 g (1 Mol) Anilin, 36,8 g (4 Mol) Äthylalkohol und 0,5 g Jod werden 10 Stunden lang auf 220° bis 230° erhitzt. Da kein Anilin mehr nachzuweisen war, wurde direkt fraktioniert. Die erste Fraktion enthielt neben Alkohol und Wasser eine kleine Menge Äther, der offenbar durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol unter dem Einfluß von Jod entstanden war.[1]) Als zweite Fraktion ging das Diäthylanilin zwischen 213° und 222° über. 28,4 g Ausbeute (Theorie 29,4 g), entsprechend 95%. Mit Essigsäureanhydrid erwärmte sich das Produkt wenig. Um jede Spur von Monoäthylanilin zu entfernen, wurde die Fraktion 213°—222° über Essigsäureanhydrid destilliert und 25,9 g, entsprechend 87% Reinausbeute, erhalten. Sdp. 213°—216°. Der im Kolben zurückbleibende Rückstand wird krystallinisch und schmilzt nach dem Abdrücken

[1]) Besonders angestellte Versuche, auf diese Weise aus Alkohol und Jod Äther in besserer Ausbeute zu erhalten, versagten.

auf dem Tonteller bei 50°, was auf Acetäthylanilid (Schmp. 4°) hinweist.

Monoisoamylanilin. 17,3 g (1,5 Mol) Anilin, 11 g (1 Mol) Isoamylalkohol und 0,25 g Jod (1%) wurden 10 Stunden lang auf 230°—240° erhitzt. Nach dem Ausäthern und Trocknen mit Natriumsulfat wurde fraktioniert. Sdp. 248°—260°. Ausbeute etwa 60% Monoverbindung und etwa 37% Diisoamylanilin (über 260°).

Diisoamylanilin. 11,5 g (1 Mol) Anilin, 66 g (6 Mol) Isoamylalkohol werden in einer Vollhardschen Röhre 10 Stunden lang auf 230°—240° erhitzt; nach Beendigung der Reaktion wird das gebildete Wasser beseitigt und das Produkt fraktioniert. Die erste Fraktion enthält neben Amylalkohol immer etwas Anilin, obwohl im Verhältnis 1 Mol Anilin zu 6 Mol. Amylalkohol gearbeitet wurde. Ausbeute: 4,5 g oder 22,5% Monoisoamylanilin (bis Sdp. 260°) und 17,5 g oder 61% Diisoamylanilin (über 260°).

Die Versuche mit Isoamylalkohol zeigen, daß gegenüber den niedrigeren Homologen Erschwerung der Umsetzung mit Anilin in Gegenwart von Jod eintritt.

Monobenzylanilin. 18,6 g (2 Mol) Anilin, 10,8 g (1 Mol) Benzylalkohol und 0,2 g Jod wurden 8 Stunden lang in der Bombe auf 240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wies eine starke Wasserschicht auf. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit Ätzkali getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm erhält man ein Produkt, das zwischen 185°—190° übergeht. In Kältemischung wurde es fest, verflüssigte sich aber nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur wieder. Nach längerem Stehen war ein Teil fest geworden und zeigte den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 32°. Nach 2—3 wöchigem Stehen wurden 4 g feste Substanz vom richtigen Schmelzpunkt erhalten. Der ölige, abgesaugte Rest wurde nach einem Vierteljahr auch größtenteils fest. Es existieren demnach sehr wahrscheinlich zwei Modifikationen des Körpers. Ausbeute etwa 32% der Theorie.

Dibenzylanilin. Metzudaira[2]) erhielt diese Verbin-

---

[1]) Fleischer, Ann. Chem. 138, 226 (1866).

[2]) Ber. 20, 1611 (1887).

dung, durch mehrwöchiges Schütteln von Anilin, Benzylchlorid und Natronlauge, als festen Körper vom Schmp. 67°.

9,3 g (1 Mol) Anilin, 27,0 g (2,5 Mol) Benzylalkohol und 0,2 g Jod wurden in der Bombe 8 Stunden lang auf 260° erhitzt. Eine honigartige Masse erfüllte die Röhren. Nach Verarbeitung wie sonst destillierte bei 15 mm zwischen 265° und 275° ein sirupdickes Öl. Die Ausbeute betrug an destilliertem Produkt 58% der Theorie. Es zeigte denselben Siedepunkt wie in der Literatur angegeben. Erst nach monatelangem Stehen krystallisierte es teilweise. Die abgepreßten Krystalle schmolzen bei 49°—62° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54°—66°. Danach ist dem Produkt vielleicht noch Monobenzylanilin beigemengt.

Einwirkung von Äthylalkohol auf Acetanilid. 14 g (1 Mol) Acetanilid, 9,2 g (2 Mol) Alkohol und 0,15 g Jod wurden 8 Stunden lang auf 220°—230° in der Bombe erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich schwacher Druck. Der Inhalt sah hellgelb aus und hatte am Boden eine kleine Wasserschicht. Der Geruch verriet Essigester und Essigsäure. Beim Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck wurde zunächst Essigsäureäthylester erhalten, dann folgte bei ca. 120° Essigsäure. Die letzte Fraktion, die zwischen 180° und 230° überging, wurde nochmals destilliert.

Um Anilin und Monoäthylanilin vom Diäthylanilin zu trennen, wurde ein Teil mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure in die Acetylverbindung übergeführt. Beim Zugeben von Wasser blieb das Produkt ölig, da das anwesende Diäthylanilin die Acetylverbindung löste. Etwas verdünnte Salzsäure brachte darauf durch Lösen des Diäthylanilins die Acetylverbindung zum Krystallisieren, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Acetanilids, 112°, zeigte. Das Filtrat vom Acetanilid wurde alkalisch gemacht, wobei sich ein geringer Teil eines Öles abschied, das ausgeäthert und mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung in Nitrosodiäthylanilin überging. Bei Wiederholung des Versuches ohne Überschuß von Alkohol blieb viel Acetanilid unverändert. Eine glatte Monäthylierung des Anilins ist hiernach auch auf diese Weise nicht zu erreichen.

Kondensation von α- und β-Naphtylamin mit Alkoholen.

(Nach Versuchen von H. Dieterich.)

Monoäthyl-α-naphtylamin.[1]) 14,3 g α-Naphtylamin (1 Mol) und 4,6 g absoluter Alkohol (1 Mol) werden mit 0,15 g Jod 8 Stunden lang in der Bombe auf 230° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich kein Druck. Ihr Inhalt war ölig, jodfarbig, mit einer darauf schwimmenden Wasserschicht. Starker Geruch nach Ammoniak ließ sich wahrnehmen, verursacht durch die Bildung von Naphtoläther.

In der Tat ließen sich aus 13 g des Rohproduktes durch Wasserdampf 1,4 g eines Körpers übertreiben, der zwischen 270°—280° siedete (Sdp. des α-Naphtyläthyläthers 271°) und beim Verseifen mit Aluminiumchlorid nach Gattermann α-Naphtol vom Schmp. 94° lieferte.

Die Hauptmenge des Öles, das bei der Wasserdampfdestillation zurückblieb, löste sich in viel heißer Salzsäure, woraus sich unter wiederholtem Einengen nach längerem Stehen warzenförmige, büschelartige Krystalle absetzten. Ausbeute: 12,7 g (89,3% der Theorie) an Rohprodukt des Monoäthyl-α-naphtylaminchlorhydrats vom Schmp. 190°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 193°, was den Angaben der Literatur entspricht.

Um das Diäthyl-α-naphtylamin zu erhalten, erhitzte Dieterich 14,3 g (1 Mol) α-Naphtylamin, 18,4 g (4 Mol) Alkohol und 0,2 g Jod 8 Stunden lang auf 230° in der Bombe. Über einem dunkleren, dickflüssigeren Teil hatte sich eine helle durchsichtige Schicht von wäßrigem Alkohol gebildet. Nach dem Ausäthern und Trocknen gingen bei 300° 16,5 g eines Öles über, das anfangs hell und durchsichtig war, sich aber schon nach wenigen Tagen dunkelrot färbte. Das Chlorhydrat zeigte den scharfen Schmp. 193° der Monoäthylverbindung. Im ganzen entstanden 98% Monoäthyl-α-naphtylamin; die Diäthylverbindung hatte sich nicht gebildet. α-Naphtylamin ist, nach dem scharfen Schmelzpunkt zu urteilen, nicht beigemengt. Setzt man dem Chlorhydrat 10% α-Naphtylaminchlorhydrat

[1]) Limpricht, Ann. Chem. 99, 117 (1856); Bernthsen u. Trompetter, Ber. 11, 1761 (1878).

zu, so schmilzt das Chlorhydratgemenge von 185° bis hinauf zu 200°. Reines α-Naphtylaminchlorhydrat verkohlt bei viel höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

β-Naphtylamin und Äthylalkohol. 14,3 g (1 Mol) β-Naphtylamin und 4,6 g (1 Mol) absoluter Alkohol wurden mit 0,15 g Jod 10 Stunden lang auf 220° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich schwacher Druck und starker Ammoniakgeruch. Der Inhalt war fest und krystallinisch. Unter Atmosphärendruck destillierte von 245°—285° ein Öl, das sofort krystallinisch erstarrte und den typischen Geruch des Naphtalins zeigte. Danach stieg das Thermometer rasch auf 360° und höher. Die Destillation wurde deshalb im Vakuum vollendet. Es entstand zuerst ein gelblichweißes Sublimat und dann ein festes Destillat. Das feste Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und hatte dann den Schmp. 79° des Naphtalins. Das Sublimat krystallisierte aus Benzol. Es war ββ-Dinaphtylamin vom Schmp. 170,5°. Ausbeute an Naphtalin 36%, an Dinaphtylamin 47,7%. Als Rückstand blieb eine nicht destillierbare harzartige Masse. Überraschend war die Bildung von Naphtalin, die nur unter gleichzeitigem Entstehen von Aldehyd oder Aldehydammoniak verständlich ist. Der Acetaldehyd konnte in der Tat nachgewiesen werden dadurch, daß der gekühlte Bombeninhalt nach Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure destilliert wurde. Das Destillat wurde direkt in mit Eis und Kochsalz gekühlten Äther eingeleitet. Beim Zuleiten von trockenem Ammoniakgas in die erhaltene Ätherlösung fiel Aldehydammoniak krystallinisch aus.

Abweichend von den beschriebenen Ergebnissen verliefen Versuche, bei denen der Alkohol in großem Überschuß angewandt wurde: 14,3 g (1 Mol) β-Naphtylamin, 18,4 g (4 Mol) Alkohol und 0,2 g Jod wurden in der Bombe 8 Stunden lang auf 230° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich schwacher Druck und starker Ammoniakgeruch. Das Rohprodukt gibt an heißes Wasser etwa 1 g unverändertes β-Naphtylamin ab. Der ungelöste Rückstand wurde getrocknet und im Vakuum erhitzt, wobei fast alles (12 g) bei 130°—140° unter 40 mm Druck sublimierte ohne zu sieden; Schmp. 165°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Produkt scharf bei 170,5° und erwies sich als ββ-Dinaphtylamin, von dem 89% der

theoretischen Menge entstanden war. Überraschend bei diesem Ergebnis war, daß sich entgegen dem vorhergehenden Versuche kein Naphtalin bildete.

Monomethyl-α-naphtylamin. 15 g (1 Mol) α-Naphtylamin, 3,2 g (1 Mol) Methylalkohol und 0,2 g Jod werden 9 Stunden lang auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde, wie in der Literatur[1]) angegeben, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dadurch wird α-Naphtylaminsulfat gefällt. In der Schwefelsäure bleibt Methyl-α-naphtylamin gelöst und im Äther α-Dinaphtylamin.

Es schied sich in diesem Falle viel festes α-Naphtylaminsulfat ab. Aus der schwefelsauren Lösung wurden durch Alkali 3 g Öl abgeschieden vom Sdp. 293°—296°, entsprechend 20% der Theorie an Monomethyl-α-naphtylamin.

Versuche, durch Anwendung von viel überschüssigem Methylalkohol das Dimethyl-α-naphtylamin zu erhalten, zeigten, daß nur Methyl-α-naphtylamin in erhöhter Ausbeute entsteht, ähnlich wie beim Äthylalkohol. 7,15 g (1 Mol) α-Naphtylamin, 6,4 g (4 Mol) Methylalkohol und 0,1 g Jod wurden 9 Stunden lang auf 210°—220° in der Bombe erhitzt. Es wurden 4 g Monomethyl-α-naphtylamin vom Sdp. 293°—296°, entsprechend 51% Ausbeute, erhalten.

β-Naphtylamin und Methylalkohol. β-Naphtylamin und Methylalkohol wurden einmal im Verhältnis von 1:1 Mol und das andere Mal im Verhältnis von 1:4 Mol mit 1% Jod in der Bombe erhitzt. Methyl-β-naphtylamin entstand nicht. Jedesmal ließ sich eine beträchtliche Menge unverändertes β-Naphtylamin mit Wasser ausziehen. Der ungelöste Rückstand ließ sich aus Benzol umkrystallisieren und schmolz bei 170,5°, entsprechend dem ββ-Dinaphtylamin. Die Neigung des β-Naphtylamins, in ββ-Dinaphtylamin überzugehen, ist somit größer als diejenige zur Bildung der Alkylderivate.

2-7-Diphenylamidonaphtylamin[2]) (nach Versuchen von H. Dieterich). 4 g (1 Mol.) 2-7-Dioxynaphtylamin, 9,3 g (4 Mol.) Anilin und 0,1 g Jod wurden 5 Stunden lang auf 175°—180°

---

[1]) Ber. 11, 642 (1878).

[2]) Annaheim, Ber. 20, 1372 (1887).

im Ölbade erhitzt. Die Schmelze wurde zuerst bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser und dann mit Natronlauge ausgezogen, bis unverändertes Anilin und Dioxynaphtylamin entfernt waren. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 157°. Ausbeute 93% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der auch von anderen beobachtete Schmelzpunkt von 164° erhalten.

2-3-Diphenylamidonaphtylamin (nach Versuchen von H. Dieterich). 4 g (1 Mol) 2-3-Dioxynaphtalin, 9,3 g (4 Mol) Anilin und 0,1 g Jod wurden im Ölbade 6 Stunden lang auf 180°—210° erhitzt. Die Wasserabspaltung setzte bei 130° ein. Die Schmelze wurde wie im vorhergehenden Versuch mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Natronlauge ausgekocht. Das Rohprodukt schmolz bei 127°. Aus heißem Eisessig krystallisierte es in büschelartig gestellten Nadeln und schmolz bei 141°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Nachwaschen mit Alkohol wurden farblose, silberglänzende Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 143° zeigten. Ausbeute 83%.

0,1610 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 20° und 768 mm.

$C_{22}H_{18}N_2$. Ber. N 9,0 Gef. 9,29 %.

Kondensation von Ketonen mit aromatischen Aminen.

(Nach Versuchen von I. Moses.)

Benzophenonanil[1]). 10 g Benzophenon, 7,5 g frisch destilliertes Anilin und 0,1 g Jod werden eine halbe Stunde lang auf 160°—170° erhitzt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit etwas Alkohol gemischt und in verdünnte Essigsäure gegossen, worin das abgeschiedene Öl nach kurzer Zeit erstarrt. Es wird aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so schöne hellgelbe Blättchen vom Schmp. 112°. Ausbeute 80% der Theorie. Das Anil ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in Äther,

[1]) Vgl. Pauly, Ann. Chem. 187, 199 (1877); Graebe, Ber. 32, 1680 (1899); Nägeli, Bull. soc. chim. (2) 21, 785 (1899); Ber. 42, 4759 (1909); 43, 2476 (1910).

Benzol, Chloroform und Aceton. Durch verdünnte Säuren wird es in Benzophenon und Anilin gespalten.

Es existiert in zwei isomeren Formen, einer α-Form vom Schmp. 117° und einer β-Form vom Schmp. 112°, die sich ineinander umwandeln lassen. Über die Art ihrer Isomerie soll später mit anderen ähnlichen Isomerieerscheinungen berichtet werden.

Umwandlung der β-Form in die α-Form. β-Benzophenonanil vom Schmp. 112° wird in ein sorgfältig gereinigtes Reagenzrohr eingeschmolzen. Das Rohr wurde gereinigt mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat, mit destilliertem Wasser und schließlich mit Wasserdampf. Nach dem Trocknen wird das Anil eingefüllt und das Rohr zugeschmolzen, wobei man darauf achtet, daß kein Anil an den Stellen sich befindet, wo es zugeschmolzen wird. Das zugeschmolzene Rohr wird dann eine halbe Stunde lang völlig in ein Paraffinbad von 130° eingetaucht. Nach dieser Zeit wird das Rohr heraussgenommen und sofort in flüssige Luft eingeworfen und eine halbe Stunde lang darin stehen gelassen. Das so erhaltene Anil zeigte in drei Versuchen die Schmelzpunkte 115°—116°; 116°—117°; 116°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 117°.

Umwandlung der α-Form in die β-Form. Etwas α-Benzophenonanil vom Schmp. 117° wurde unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie oben in ein kleines Reagenzrohr eingeschmolzen und dann im Paraffinbad eine Stunde lang auf 130° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Rohr herausgenommen und ganz langsam abgekühlt. Nach dem Öffnen des Rohres zeigte das Anil in drei Versuchen die Schmelzpunkte 110°; 110°—111°; 110°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 112°.

Benzophenon-p-tolil.[1]) 10 g Benzophenon, 7 g p-Toluidin und 0,1 g Jod werden $^3/_4$ Stunde lang auf 160°—170° erhitzt. Man gibt etwas Benzol hinzu und schüttelt mit sehr verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser. Die Benzollösung wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert. Sdp. 232°

[1]) Pauly, Ann. Chem. 187, 214 (1877); Reddelien, Ber. 42, 4760.

bei 15 mm. Während seither der Körper bloß als dickes Öl bekannt war, wurde er hier als dickes gelbes Öl erhalten, das nach zweitägigem Stehen erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 48°. Ausbeute 60—65%. Das Tolil ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol und Ligroin schwer löslich. Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht in Benzophenon und p-Toluidin gespalten.

0,2089 g gaben 0,6779 g Kohlensäure und 0,1190 g Wasser.
0,2164 g gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm.

$C_{20}H_{17}N$.	Ber.	C 88,54	H 6,27	N 5,17%
	Gef.	C 88,49	H 6,33	N 5,23 „ .

Benzophenon-p-oxyanil.[1]) 5 g Benzophenon, 4 g frisch destilliertes p-Amidophenol und 0,05 g Jod werden 1 Stunde lang auf 160° erhitzt; zu der dunkelroten Schmelze gibt man etwas Alkohol, kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Das Anil scheidet sich dann in goldgelben Blättern ab vom Schmp. 172°; Löslichkeit und Eigenschaften wie in der Literatur angegeben. Ausbeute 70%.

Benzophenon-m-nitranil.[2]) m-Nitranilin kondensiert sich schwer mit Benzophenon auch in Gegenwart von Katalysatoren.

10 g Benzophenon, 7,5 g m-Nitranilin und 0,2 g Jod werden $1^1/_2$ Stunden lang auf 170°—180° erhitzt. Die gelbe Schmelze liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 123° in einer Ausbeute von 50—55%. Der Körper ist in Alkohol und Äther in der Kälte ziemlich löslich, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Er zerfällt durch Mineralsäuren leicht in Benzophenon und m-Nitranilin.

Bis-Diphenylmethylen-p-phenylendiamin.[3]) 5 g Benzophenon, 2,5 g p-Phenylendiamin und 0,05 g Jod werden eine halbe Stunde lang auf 160° erhitzt und die dunkelgrüne Schmelze, wie oben, aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich in gelben Blättern vom Schmp. 180° in einer Ausbeute von 70% der Theorie ab; Löslichkeit und sonstige

---

[1]) Reddelien, Ber. 42, 4762 (1909).
[2]) Reddelien, Ber. 43, 2477 (1910).
[3]) Ebenda S. 2478.

Eigenschaften wie in der Literatur angegeben. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe. — Versuche, mit weniger Benzophenon auf die gleiche Menge p-Phenylendiamin das Produkt $(C_6H_5)_2C{=}NC_6H_4NH_2$ zu bekommen, mißlangen.

Benzophenon-α-naphtil.[1]) 5 g Benzophenon, 4,5 g α-Naphtylamin und 0,1 g Jod werden im Ölbad auf 150° erhitzt. Innerhalb einer halben Stunde wird die Temperatur auf 170° gesteigert. Nach dem Erkalten und Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das Naphtil in schönen, schimmernden gelben Blättern vom Schmp. 137° in einer Ausbeute von 65% der Theorie. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in seine Komponenten.

0,2465 g gaben 10,2 ccm Stickstoff bei 20° und 758 mm.

$C_{23}H_{17}N$. Ber. N 4,56 Gef. 4,70%.

Benzilmonanil.[2]) 10 g Benzil, 10 g Anilin und 0,1 g Jod werden 10 Minuten lang auf 130° erhitzt. Man erhält so eine braune Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit erstarrt. Besser ist es, etwas Alkohol zuzugeben und einige Zeit stehen lassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das Monanil krystallisiert in schönen, gelben Würfeln, die bei 96° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Voigt[2]) und Bandrowski[3]) geben den Schmelzpunkt zu 105° an. Lachowitz[4]) hat bei Wiederholung dieser Versuche denselben Schmelzpunkt beobachtet. Moses gelang es lange nicht, dieses bei 105° schmelzende Produkt zu erhalten, selbst nicht durch Wiederholung der Versuche von Bandrowski und Lachowitz. Auch durch sechsmalige Umkrystallisation des bei 96° schmelzenden Produktes zeigte es keine Schmelzpunkterhöhung. Erst bei längerem Aufbewahren

---

[1]) Pauly, Ann. Chem. 187, 215 (1877).
[2]) Dies. Journ. [2] 34, 24 (1886).
[3]) Wien. Mon. 9, 687 (1888).
[4]) Wien. Mon. 14, 284 (1893).

ging das Produkt von 96° Schmelzpunkt von selbst in das bei 105° schmelzende über. (Vgl. beim Benzophenonanil.)

0,2393 g gaben 0,7412 g Kohlensäure und 0,1130 g Wasser.
0,3073 g gaben 14,0 ccm Stickstoff bei 22° und 759 mm.

$C_{20}H_{15}ON$.	Ber.	C	84,21	H	5,26	N 4,91 %
	Gef.	C	84,45	H	5,25	N 5,12 „.

Sonstige Eigenschaften wie bei Voigt und bei Bandrowski.

Benzildianil.[1]) 10 g Benzil, 12 Anilin und 0,1 g Jod werden eine Stunde lang auf 140° erhitzt. Die kalte Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Dianil in schönen gelben, glänzenden Blättern vom Schmp. 141° und von angegebener Löslichkeit in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser das Dianil wieder ausfällt. Mit verdünnten Mineralsäuren wird es sehr leicht gespalten.

Benzil-o-tolil.[2]) 10 g Benzil, 10 g o-Toluidin und 0,1 g Jod werden 5 Minuten lang auf 130° erhitzt. Die unter Zusatz von etwas Alkohol erkaltete krystalline Schmelze wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmp. 104° und von angegebener Löslichkeit in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe und werden durch verdünnte Mineralsäuren gespalten.

Benzil-di-o-tolil. 10 g Benzil, 15 g o-Toluidin und 0,1 g Jod werden $1^1/_2$ Stunden lang auf 130° erhitzt und unter Zusatz des zweifachen Volumens Alkohol zum Erstarren gebracht. Man erhält aus Alkohol schöne, gelbe Tafeln vom Schmp. 143° in einer Ausbeute von 80%. Das Ditolil ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther und leicht löslich in Benzol. Gegen Schwefelsäure verhält es sich wie das Benzilmono-o-tolil.

0,2221 g gaben 0,7065 g Kohlensäure und 0,1248 g Wasser.
0,2314 g gaben 14,7 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm.

$C_{28}H_{24}N_2$.	Ber.	C	86,59	H	6,19	N 7,21 %
	Gef.	C	86,74	H	6,24	N 7,22 „.

[1]) Siegfeld, Ber. 25, 2601 (1892); Lachowitz, Wien. Mon. 14, 283 (1893).

[2]) Bandrowski, Wien. Mon. 9, 688 (1888).

Benzilmono-m-tolil. 10 g Benzil, 10 g m-Toluidin und 0,1 g Jod werden in ähnlicher Weise wie beim o-Toluidin kondensiert. Das Tolil krystallisiert aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmp. 91°. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Es ist in Alkohol in der Kälte sehr schwer, heiß ziemlich löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich indigoblau auf. Mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten.

0,2564 g gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 18° und 758 mm.

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. N 4,68 Gef. 4,74%.

Benzil-di-m-tolil. In analoger Weise wie mit o-Toluidin kondensiert man 10 g Benzil mit 11 g m-Toluidin in Gegenwart von 0,1 g Jod zum Ditolil. Die braune Schmelze wird mit Alkohol behandelt und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne, gelbe Blätter vom Schmp. 106° in einer Ausbeute von 90% der Theorie. In Alkohol ist es in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich löslich. In Äther, Benzol und Chloroform ist es sehr leicht löslich.

0,1724 g gaben 11,1 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm.

$C_{28}H_{24}N_2$. Ber. N 7,21 Gef. 7,33%.

Benzil-p-tolil.[1]) Die Bereitung geschieht wie beim Benzil-o-tolil. Das Benzil-p-tolil krystallisiert in gelben Säulen vom Schmp. 116°. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. In Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, in der Siedehitze leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es smaragdgrüne Färbung; mit heißen, verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten.

Benzil-di-p-tolil.[2]) 10 g Benzil, 15 g p-Toluidin und 0,1 g Jod werden $1^1/_2$ Stunden lang auf 130° erhitzt. Anfangs bildet sich Monotolil. Gegen Ende der Reaktion ist die Schmelze dunkelgrün gefärbt. Man versetzt sie mit Alkohol, worauf sie in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man hellgelbe Tafeln vom Schmp. 161° in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Es ist in Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol leicht löslich. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es gespalten.

---

[1]) Bandrowski, Wien. Mon. 9, 690 (1888).

[2]) Ebenda S. 691.

Benzil-p-oxyanil. 10 g Benzil, 10 g p-Amidophenol und 0,1 g Jod werden eine halbe Stunde lang auf 150° erhitzt. Die dunkelrote Schmelze wird in Benzol und etwas Alkohol unter Zusatz von Tierkohle heiß gelöst, filtriert und die abgeschiedenen Krystalle aus Benzol umkrystallisiert. Das Benzil-p-oxyanil krystallisiert in Form von glänzenden, gelben Blättern vom Schmp. 185°. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Es ist in Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, in Benzol, Toluol und Ligroin schwer löslich. In Alkalien ist es löslich und wird durch Säuren oder Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es erst beim Kochen gespalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauroter Farbe.

0,2224 g gaben 0,6523 g Kohlensäure und 0,1009 g Wasser.
0,2321 g gaben 9,9 ccm Stickstoff bei 23° und 755 mm.

$C_{20}H_{15}O_2N$.	Ber.	C 79,73	H 4,98	N 4,65 %
	Gef.	C 79,98	H 5,04	N 4,75 „.

Benzil-p-dimethylamidoanil.[1]) Man löst 1 g Benzil in wenig heißem Alkohol auf und gibt dazu eine heiße Lösung von 0,75 g p-Amidodimethylanilin und etwas Jod. Die Lösung wird 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in dunkelroten Tafeln aus, die bei 138° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie. In Alkohol und Äther ist das Anil sehr leicht löslich, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Mit verdünnten Mineralsäuren wird es schon in der Kälte gespalten.

Benzil-mono-α-naphtil.[2]) 10 g Benzil, 10 g α-Naphtylamin und 0,1 g Jod werden eine halbe Stunde lang auf 160° erhitzt. Der dunkeln Schmelze setzt man etwas Alkohol und Äther hinzu und krystallisiert die abgeschiedenen Krystalle aus Alhohol unter Verwendung von Tierkohle um. Man erhält goldgelbe Nadeln vom Schmp. 139° in einer Ausbeute von 75% der Theorie. Das Anil ist in Alkohol und Ligroin schwer löslich, in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Benzoinanil.[3]) 10 g Benzoin, 10 g Anilin und 0,1 g Jod

---

[1]) Vogtherr, Ber. 25, 635 (1892).

[2]) Bandrowsky, Wien. Mon. 9, 691 (1888).

[3]) K. Voigt, dies. Journ. [2] 34, 2 (1886); Lachowitz, Wien. Mon. 14, 280 (1893).

werden eine Viertelstunde lang auf 150° erhitzt und dann mit Alkohol behandelt. Man erhält gelbe Tafeln aus Alkohol vom Schmp. 99° in fast quantitativer Ausbeute.

Benzoin-o-tolil.[1]) 5 g Benzoin, 5 g o-Toluidin und 0,1 g Jod werden eine Viertelstunde lang auf 130° erhitzt. Das erstarrte Produkt erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmp. 141° und von der angegebenen Löslichkeit in einer Ausbeute von 80% der Theorie.

Benzoin-m-tolil. 10 g Benzoin, 10 g m-Toluidin und 0,1 g Jod werden, wie beim o-Toluidin, kondensiert. Das Tolil bildet kleine gelbe Würfel aus Alkohol vom Schmp. 129°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln ist es löslicher als das o- und p-Tolil.

$C_{21}H_{19}ON$. Ber. N 4,65 Gef. 4,82%.

Benzoin-p-tolil.[2]) Die Darstellung geschieht wie beim o- und m-Tolil. Es wird aus viel Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 145° in fast quantitativer Ausbeute erhalten. In Alkohol ist es schwer löslich, auch in der Hitze. Besser löst es sich in Benzol und in Aceton.

Benzoin-o-chloranil. 10 g Benzoin, 7,5 g o-Chloranilin und 0,1 g Jod werden eine Viertelstunde lang im Ölbade auf 140° erhitzt. Aus Alkohol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 120°. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Das Anil ist in Alkohol und Äther schwer löslich, ziemlich löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und Aceton.

0,2115 g gaben 0,9410 g Chlorsilber.

$C_{20}H_{16}ONCl$. Ber. Cl 11,04 Gef. 10,98%.

Benzoin-m-chloranil. 10 g Benzoin, 7,5 g m-Chloranilin und 0,1 g Jod werden wie oben kondensiert. Aus Alkohol scheidet sich das m-Chloranil in schönen, weißen Nadeln aus, die bei 127° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Löslichkeit wie beim Benzoin-o-chloranil.

---

[1]) Voigt, dies. Journ. [2] 34, 15 (1886); Bandrowski, Wien. Mon. 9, 693 (1888).

[2]) Voigt, dies. Journ. [2] 34, 15 (1886); Lachowitz, Wien. Mon. 14, 288 (1893).

Benzoin-p-chloranil. 10 g Benzoin, 7,5 g p-Chloranilin und 0,1 g Jod werden wie oben kondensiert. Aus Alkohol scheidet sich das p-Chloranil in weißen Nadeln aus, die bei 136° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Die Löslichkeit ist wie beim Benzoin-o-chloranil.

Benzoin-α-naphtil. 10 g Benzoin und 7,5 g α-Naphtylamin werden mit 0,1 g Jod eine Viertelstunde lang auf 130° erhitzt. Unter Verwendung von Tierkohle erhält man aus Alkohol hellgelbe Würfel vom Schmp. 101° in einer Ausbeute von 65% der Theorie. In kaltem Alkohol sind sie ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform.

Benzoin-β-naphtil.[1]) Die Darstellung geschieht wie beim Benzoin-α-naphtil. Aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 131° in einer Ausbeute von 75% der Theorie.

Fluorenonanil.[2]) 5 g Fluorenon, 5 g Anilin und 0,1 g Jod werden eine halbe Stunde lang im Ölbade auf 160° erhitzt. Aus der grünen Schmelze erhält man durch Behandeln mit Alkohol das Anil in goldgelben Nadeln nach mehrfachem Umkrystallisieren vom Schmp. 88°. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie. Die Eigenschaften entsprechen den von Reddelien angegebenen.

Fluorenon-p-tolil.[3]) 5 g Fluorenon, 3,5 g p-Toluidin und 0,1 g Jod werden 20 Minuten lang auf 140° erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze liefert aus Alkohol goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 122° in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Falls das Tolil sich nicht in Krystallen abscheidet, gibt man etwas Äther hinzu; alsdann krystallisiert es in wenigen Minuten.

Fluorenon-p-oxyanil.[4]) 5 g Fluorenon, 3,5 g p-Aminophenol und 0,1 g Jod werden 5—10 Minuten lang auf 150° erhitzt. Die braune Schmelze wird nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert; es ist krystallalkoholhaltig. Schmp. 214°. Ausbeute 75% der Theorie. Die Eigenschaften des Anils stimmen mit den von Reddelien angegebenen überein. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit rotbrauner Farbe löslich.

---

[1]) Voigt, dies. Journ. [2] 34, 22 (1886).
[2]) Reddelien, Ber. 43, 2479 (1910).
[3]) Derselbe, ebenda. [4]) Derselbe, ebenda S. 2480.

Phenylimesatin (β-Isatinanil).[1]) 10 g Isatin, 15 g Anilin und 0,18 g Jod werden gemischt und dann 50 g siedender Alkohol zugegeben und umgeschüttelt. Beim Abkühlen krystallisiert das Phenylimesatin in schönen, hellrosafarbenen Tafeln vom Schmp. 226° aus. Ausbeute fast quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich, leicht löslich in Anilin, Amylalkohol und Nitrobenzol, in heißem Wasser etwas löslich. Mit verdünnten Säuren wird es gespalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Diese Lösung gibt mit thiophenhaltigem Benzol keine Indopheninreaktion.

0,2245 g gaben 0,6232 g Kohlensäure und 0,1022 g Wasser.
0,200 g gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 25° und 750 mm.

$C_{14}H_{10}ON_2$.	Ber.	C 75,67	H 4,51	N 12,61 %
	Gef.	C 75,70	H 5,06	N 12,81 „.

o-Methylphenylimesatin (β-Isatin-o-tolil). Man löst 10 g Isatin in wenig Alkohol und gibt dazu 0,1 g Jod. Die heiße Lösung versetzt man mit einer heißen Lösung von 10 g o-Toluidin in 10 g Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert das Methylphenylimesatin aus. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättern vom Schmp. 178°—179°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit thiophenhaltigem Benzol keine Indopheninreaktion.

0,2211 g gaben 23,1 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm.
$C_{15}H_{12}ON_2$. Ber. N 11,86 Gef. 11,73 %.

m-Methylphenylimesatin (β-Isatin-m-tolil). Man löst 10 g Isatin in wenig Alkohol und gibt dazu 10 g m-Toluidin und 0,1 g Jod. Die Flüssigkeit wird dann 10 Minuten lang gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Tolil in gelben Nadeln vom Schmp. 238° ab. Ausbeute 80% der Theorie. Es ist in Wasser unlöslich, in Chloroform und Alkohol löslich, in Benzol, Äther und Ligroin fast unlöslich. In konzentrierter

[1]) Engelhardt, dies. Journ. 65, 260 (1855).

Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe. Die Lösung gibt keine Indopheninreaktion.

0,2124 g gaben 22,1 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm.

$C_{15}H_{12}ON_2$. Ber. N 11,86 Gef. 11,68 %.

p-Methylphenylimesatin (β-Isatin-p-tolil). Die Bereitung geschieht analog dem β-Isatin-o-tolil. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Nadeln vom Schmp. 217°—218°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Imesatin ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol ziemlich löslich, in heißem Alkohol leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe und gibt keine Indopheninreaktion. Durch Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Gelb um und in kurzer Zeit scheiden sich Krystalle von Isatin ab. In Alkalien ist es mit roter Farbe löslich und wird durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt.

0,2166 g gaben 0,6062 g Kohlensäure und 0,1008 g Wasser.
0,2131 g gaben 22,1 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm.

$C_{15}H_{12}ON_2$.	Ber.	C 76,28	H 5,09	N 11,86 %
	Gef.	C 76,31	H 5,17	N 11,76 „.

o-Nitrophenylimesatin (β-Isatin-o-nitranil). Die Kondensation verläuft in alkoholischer Lösung nur, wenn Jod zugegen ist.

Man löst 10 g Isatin, 10 g o-Nitranilin und 0,1 g Jod in 50 g Alkohol und erhitzt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Dann wird heißes Wasser langsam bis zur Trübung hinzugegeben und mit etwas Alkohol erkalten lassen. Das Imesatin krystallisiert in schönen, rotgelben Nadeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es mit 2 Mol. Alkohol und schmilzt bei 146°—147°. Die Ausbeute beträgt 75—80% der Theorie. Es ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich und schwer löslich in Wasser. Mit verdünnten Säuren wird es gespalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine rote Lösung, die mit thiophenhaltigem Benzol die Indopheninreaktion zeigt. In Alkalien löst es sich mit braunroter Farbe und wird durch Säuren unverändert ausgefällt.

0,2144 g gaben 0,4718 g Kohlensäure und 0,1134 g Wasser.
0,2252 g gaben 23,8 ccm Stickstoff bei 25° und 750 mm.

$C_{14}H_9O_3N_3 + 2C_2H_5OH$.	Ber.	C 60,16	H 5,85	N 11,69 %
	Gef.	C 60,02	H 5,87	N 11,59 „.

α-Naphtylimesatin (β-Isatin-α-naphtil). Man erwärmt 10 g Isatin und 10 g α-Naphtylamin in wenig Alkohol mit 0,1 g Jod 5 Minuten lang auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich das Naphtylimesatin in dunkelroten, glänzenden Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 243° schmelzen. Ausbeute 90%. In Alkohol und Äther ist es löslich. Durch heiße Säuren wird es gespalten. In Alkalien ist es mit braunrother Farbe löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich tiefviolett. Die Lösung gibt keine Indopheninreaktion und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

0,1952 g gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm.

$C_{18}H_{12}ON_2$. Ber. N 10,29 Gef. 10,53%.

β-Naphtylimesatin (β-Isatin-β-naphtil). β-Naphtylamin kondensiert sich mit Isatin, wie α-Naphtylamin auch ohne Jod. Während beim α-Naphtylamin aber die Ausbeute durch Jod verbessert wird, scheint hier das Jod keinen Einfluß mehr zu üben.

Das β-Naphtylimesatin läßt sich sehr bequem herstellen, indem man 10 g Isatin und 10 g β-Naphtylamin in etwas Alkohol löst und die Lösung 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann heißes Wasser hinzugibt und erkalten läßt. Das Imesatin krystallisiert in schönen braungelben Nadeln aus, die bei 216° schmelzen. Ausbeute 80—85% der Theorie. Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich löslich. Mit verdünnten Säuren wird er beim Kochen zerlegt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit tief braunroter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt. In Alkalien löst sich das Imesatin mit brauner Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure gibt es mit thiophenhaltigem Benzol keine Indopheninreaktion.

0,2146 g gaben 20,2 ccm Stickstoff bei 24° und 750 mm.

$C_{18}H_{12}ON_2$. Ber. N 10,29 Gef. 10,36%.

p-Oxyphenylimesatin (β-Isatin-p-Oxyanil).[1]) Man löst 10 g Isatin und 0,1 g Jod in nicht zu wenig Alkohol und gibt dazu in der Siedehitze 10 g p-Amidophenol, gelöst in etwas heißem Alkohol. Die Flüssigkeit wird dann 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das

[1]) Möhlau u. Litter, dies. Journ. [2] 73, 469 (1906).

Imesatin in schönen gelbroten Prismen aus. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten Substanz liegt über 300°. Ausbeute 95% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit rotbrauner Farbe unter Sulfurierung löslich. Das sulfurierte Produkt ist aber kein Farbstoff. Durch verdünnte Säuren wird es bei längerem Kochen gespalten. In Alkalien ist es mit rotbrauner Farbe löslich und aus der Lösung durch Säuren, auch Kohlensäure, unverändert abscheidbar.

p-Aminophenylimesatin (β-Isatin-p-aminoanil).[1] 10 g Isatin werden in wenig Alkohol gelöst und 0,1 g Jod hinzugegeben. Dazu gibt man in der Siedehitze eine heiße Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in Wasser. Es tritt sofort eine intensive Rotfärbung ein. Nach 5 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade erhält man beim Erkalten das Imesatin in rotbraunen Nadeln, die über 300° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie. Die Eigenschaften stimmen mit den von Möhlau und Litter angegebenen überein.

0,1301 g gaben 20,25 ccm Stickstoff bei 20° und 761 mm.

$C_{14}H_{11}ON_3$. Ber. N 17,72 Gef. 17,72%.

p-Dimethylaminophenylimesatin (β-Isatin-p-dimethylaminoanil).[2] 1 g Isatin wird in heißem verdünnten Alkohol gelöst und mit 0,01 g Jod versetzt. 1 g Dimethyl-p-phenylendiamin wird in wenig heißem Alkohol gelöst und mit der Isatinlösung gemischt. Beim Erkalten erhält man schöne metallglänzende rote Nadeln vom Schmp. 218°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,2014 g gaben 27,6 ccm Stickstoff bei 19,5° und 752 mm.

$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. N 15,84 Gef. 15,47%.

Kondensationen mit Nitrosodimethylanilin.

(Nach Versuchen von I. Moses.)

p-Dimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds.[3] Zur Darstellung werden 4,5 g 2,4-Dinitrotoluol, 4 g p-Nitrosodimethylanilin in 20 ccm Alkohol gelöst und 0,2 g

[1] Möhlau u. Litter, dies. Journ. [2] 73, 469 (1906).
[2] Ebenda S. 470.
[3] Sachs u. Kempf, Ber. 35, 1226 (1902).

Jod hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Es tritt allmählich ein Farbenumschlag ein, und schon nach etwa einstündigem Kochen hat sich das Kondensationsprodukt reichlich abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde es abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie. Das Produkt wurde aus Aceton umkrystallisiert.

0,1882 g gaben 0,3725 g Kohlensäure und 0,0744 g Wasser.
0,1783 g gaben 26,6 ccm Stickstoff bei 23° und 756 mm.

$C_{15}H_{14}O_4N_4 + H_2O$.	Ber.	C 54,23	H 4,82	N 16,87 %
	Gef.	C 53,96	H 4,40	N 16,64 „ .

Das Anil ließ sich nach Sachs und Kempf mit Soda ebenso gut erhalten. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von diesen Forschern angegebenen überein.

p-Dimethylaminoazobenzol. Durch Erhitzen von p-Nitrosodimethylanilin und Anilin bekommt man immer das bekannte Additionsprodukt aus 2 Mol. Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Anilin. In Gegenwart von Jod aber kondensieren sich beide unter Austritt von Wasser und Bildung von p-Dimethylaminoazobenzol.

Erhitzt wurden 3 g Nitrosodimethylanilin und 4,5 g Anilin in Gegenwart von 0,03 g Jod im Ölbade 2—3 Stunden lang auf 140°. Alsdann gibt man 10—15 ccm Alkohol hinzu und läßt zum Krystallisieren erkalten. Das Produkt wird in dunkelgelben Blättern erhalten, die bei 117° schmelzen.

0,2137 g gaben 0,5859 g Kohlensäure und 0,1290 g Wasser.
0,1601 g gaben 25,6 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm.

$C_{14}H_{15}N_3$.	Ber.	C 77,66	H 6,67	N 18,66 %
	Gef.	C 74,78	H 6,70	N 18,23 „ .

Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist nicht gut, da viele Nebenreaktionen vor sich gehen. Sie betrug niemals mehr als 50% der Theorie. Die Menge Jod scheint einen beträchtlichen Einfluß auf die Ausbeute zu üben.

Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus[1];

von

P. Woringer.

In den zahlreichen Untersuchungen, welche über Berlinerblau bereits erschienen sind, stehen sich immer zwei Ansichten gegenüber. Nach der einen soll Berlinerblau das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, nach der anderen das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure sein. Die einen nehmen an, daß sich Ferrisalz und Ferrocyankalium direkt zu einem Ferriferrocyanid vereinigen, die anderen, daß der Vereinigung eine gegenseitige Reduktion und Oxydation vorausgeht, und das Endprodukt der Reaktion ein Ferroferricyanid darstellt. Abgesehen von theoretischen Überlegungen wurden tatsächliche Gründe weder für die eine, noch für die andere Ansicht geltend gemacht.

Erst in neuerer Zeit hat K. A. Hofmann[2]) experimentelle Tatsachen angeführt, die für die erstere Ansicht zu sprechen schienen. Und nachdem auch E. Müller[3]) auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen zum selben Resultat gelangt war, schien die Ferrocyanidnatur des Berlinerblaus gesichert zu sein. Letzterer hat namentlich auch nachgewiesen, daß alle Blaue, gleichgültig welchen Ursprungs, ob aus Ferrisalz und Ferrocyankalium oder aus Ferrosalz und Ferricyankalium entstanden, dieselbe Konstitution haben müssen, d. h. daß sie alle entweder Ferrocyanide oder Ferricyanide sein müssen. Und zwar sollen sie alle nach seiner Ansicht Ferrocyanide sein.

Ich suchte nun auch die Frage über die Natur des Berlinerblaus auf experimentellem Wege zu entscheiden. Und ich

[1]) Vorläufige Mitteilung: Chem. Ztg. 1912, Nr. 9, S. 78. Ausführliche Darstellung siehe: P. Woringer, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Eisencyanverbindungen. Inaug.-Diss., Würzburg 1913.

[2]) K. A. Hofmann, Ann. Chem. 337, 1 (1904); 340, 267 (1905); 342, 364 (1905); 352, 54 (1907).

[3]) Erich Müller, dies. Journ. [2] 79, 81 (1909); 80, 153 (1909); 84, 353 (1911).

Jod hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Es tritt allmählich ein Farbenumschlag ein, und schon nach etwa einstündigem Kochen hat sich das Kondensationsprodukt reichlich abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde es abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie. Das Produkt wurde aus Aceton umkrystallisiert.

0,1882 g gaben 0,3725 g Kohlensäure und 0,0744 g Wasser.
0,1783 g gaben 26,6 ccm Stickstoff bei 23° und 756 mm.

$C_{15}H_{14}O_4N_4 + H_2O$.	Ber.	C 54,23	H 4,82	N 16,87 %
	Gef.	C 53,96	H 4,40	N 16,64 „ .

Das Anil ließ sich nach Sachs und Kempf mit Soda ebenso gut erhalten. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit den von diesen Forschern angegebenen überein.

p-Dimethylaminoazobenzol. Durch Erhitzen von p-Nitrosodimethylanilin und Anilin bekommt man immer das bekannte Additionsprodukt aus 2 Mol. Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Anilin. In Gegenwart von Jod aber kondensieren sich beide unter Austritt von Wasser und Bildung von p-Dimethylaminoazobenzol.

Erhitzt wurden 3 g Nitrosodimethylanilin und 4,5 g Anilin in Gegenwart von 0,03 g Jod im Ölbade 2—3 Stunden lang auf 140°. Alsdann gibt man 10—15 ccm Alkohol hinzu und läßt zum Krystallisieren erkalten. Das Produkt wird in dunkelgelben Blättern erhalten, die bei 117° schmelzen.

0,2137 g gaben 0,5859 g Kohlensäure und 0,1290 g Wasser.
0,1601 g gaben 25,6 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm.

$C_{14}H_{15}N_3$.	Ber.	C 77,66	H 6,67	N 18,66 %
	Gef.	C 74,78	H 6,70	N 18,23 „ .

Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist nicht gut, da viele Nebenreaktionen vor sich gehen. Sie betrug niemals mehr als 50% der Theorie, Die Menge Jod scheint einen beträchtlichen Einfluß auf die Ausbeute zu üben.

Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus[1]);

von

P. Woringer.

In den zahlreichen Untersuchungen, welche über Berlinerblau bereits erschienen sind, stehen sich immer zwei Ansichten gegenüber. Nach der einen soll Berlinerblau das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, nach der anderen das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure sein. Die einen nehmen an, daß sich Ferrisalz und Ferrocyankalium direkt zu einem Ferriferrocyanid vereinigen, die anderen, daß der Vereinigung eine gegenseitige Reduktion und Oxydation vorausgeht, und das Endprodukt der Reaktion ein Ferroferricyanid darstellt. Abgesehen von theoretischen Überlegungen wurden tatsächliche Gründe weder für die eine, noch für die andere Ansicht geltend gemacht.

Erst in neuerer Zeit hat K. A. Hofmann[2]) experimentelle Tatsachen angeführt, die für die erstere Ansicht zu sprechen schienen. Und nachdem auch E. Müller[3]) auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen zum selben Resultat gelangt war, schien die Ferrocyanidnatur des Berlinerblaus gesichert zu sein. Letzterer hat namentlich auch nachgewiesen, daß alle Blaue, gleichgültig welchen Ursprungs, ob aus Ferrisalz und Ferrocyankalium oder aus Ferrosalz und Ferricyankalium entstanden, dieselbe Konstitution haben müssen, d. h. daß sie alle entweder Ferrocyanide oder Ferricyanide sein müssen. Und zwar sollen sie alle nach seiner Ansicht Ferrocyanide sein.

Ich suchte nun auch die Frage über die Natur des Berlinerblaus auf experimentellem Wege zu entscheiden. Und ich

[1]) Vorläufige Mitteilung: Chem. Ztg. 1912, Nr. 9, S. 78. Ausführliche Darstellung siehe: P. Woringer, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Eisencyanverbindungen. Inaug.-Diss., Würzburg 1913.

[2]) K. A. Hofmann, Ann. Chem. 337, 1 (1904); 340, 267 (1905); 342, 364 (1905); 352, 54 (1907).

[3]) Erich Müller, dies. Journ. [2] 79, 81 (1909); 80, 153 (1909); 84, 353 (1911).

möchte gleich hier vorwegnehmen, daß ich, was die Fällungsverhältnisse von Ferrocyankalium und Ferrisalz und die Bruttozusammensetzung der entstehenden Blaue betrifft, im wesentlichen zu denselben Resultaten gekommen bin, wie sie bereits E. Müller in einer Reihe von Versuchen erhalten hat. Ich habe aber auch meine Versuche auf das Ferrocyannatrium ausgedehnt und dort andere Verhältnisse konstatieren können.

Dagegen bin ich bei der Untersuchung der Frage, ob im Berlinerblau ein Ferrocyanid oder ein Ferricyanid vorliegt, zu einem ganz anderen Resultat gelangt als K. A. Hofmann und E. Müller. Denn meine Versuche sprechen alle dafür, daß Berlinerblau ein Ferricyanid ist. Ich habe deshalb und wegen der Wichtigkeit dieser Frage auch diesen Teil meiner Arbeit ganz besonders ausgedehnt.

1. Reaktion zwischen Ferrocyanid und Ferrisalz.

Die Arbeitsmethode war zunächst ähnlich wie die von E. Müller angewandte. Ich brachte bekannte Mengen Ferrisalz und Ferrocyankalium bzw. -natrium zur Fällung, füllte auf ein bestimmtes Volumen auf und filtrierte. Durch Untersuchung des Filtrats konnte dann die in den Niederschlag übergegangene Menge Eisen und Blutlaugensalz und damit die Zusammensetzung des Blaus berechnet werden. E. Müller hat bereits auf die Vorzüge dieser Methode aufmerksam gemacht.

a) Reaktion zwischen Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz.

Ich machte nun zunächst Fällungen von Ferrocyankalium mit überschüssigem Ferrisalz. Es soll dabei unlösliches, kaliumfreies Berlinerblau entstehen, welches die Bruttozusammensetzung $Fe_7Cy_{18} + xH_2O$ hat. Aber Cherix[1]) zeigte schon, daß es schwer ist, diesen Körper vollständig kaliumfrei zu erhalten. Ich fand, daß er um so mehr Kalium enthält, je geringer der angewandte Eisenüberschuß ist. Es scheint bei dieser Umsetzung als erstes Einwirkungsprodukt von Eisen auf Ferrocyankalium das lösliche, kaliumhaltige Blau zu entstehen, $KFe(FeCy_6)$. Und in diesem wird nun je nach der Menge des

[1]) Ch. Cherix, Etude sur les bleus de Prusse industriels. Dissertation, Lausanne 1908, S. 43.

überschüssigen Eisensalzes ein Teil des Kaliums durch Eisen ersetzt, entsprechend dem Gleichgewicht:

$$3KFe(FeCy_6) + FeCl_3 = Fe_7Cy_{18} + 3KCl,$$

welches durch viel Eisensalz stark nach rechts verschoben wird. Daß diese Reaktion tatsächlich stattfindet, läßt sich zeigen, wenn man lösliches Berlinerblau mit Eisenchlorid versetzt. Es fällt dann, wie **Skraup** gezeigt hat, dasselbe unlösliche Berlinerblau, wie bei der direkten Fällung von Ferrocyankalium mit überschüssigem Eisen.

Diese Abhängigkeit der Eisenaufnahme vom Eisenüberschuß läßt sich aus folgenden Versuchen ersehen: 80 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$-Lösung + 30 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6-Lösung wurden vermischt und auf 200 ccm gebracht. Es wurde vom blauen Niederschlag abfiltriert. 100 ccm des Filtrats mit Jodkalium und Salzsäure versetzt verbrauchten 20,7 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. Es sind also im ganzen von den 80 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ 41,4 ccm unverbraucht geblieben. Es kommt also für das Verhältnis von extraradikalem Fe zu intraradikalem Fe im Niederschlag extrar. Fe : intrar. Fe = 1,288 : 1 heraus, statt 4 : 3 = 1,333 : 1, wie es der Formel Fe_7Cy_{18} entsprechen würde. Die Differenz im Eisengehalt muß also durch Kalium gedeckt sein. Dementsprechend ergibt die K-Bestimmung in 50 ccm des Filtrats 0,2587 g K_2SO_4, auf 200 ccm berechnet 1,0348 g K_2SO_4 = 0,4643 g K statt 0,4692 g K, die in 30 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6 enthalten sind. Die Differenz ist also noch im Blau enthalten, und sie entspricht genau dem fehlenden Eisen. Allerdings ist dieser Kaliumgehalt schon sehr gering, und wenn man einen noch größeren Eisenüberschuß anwendet, so kommt man zu Blauen, die praktisch vollständig K-frei sind und der Formel Fe_7Cy_{18} entsprechen.

Bei allmählich geringer werdendem Eisenüberschuß aber fällt das Verhältnis vom extraradikalen zum intraradikalen Fe regelmäßig. So ist z. B. in folgendem Versuch mit 60 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$-Lösung + 30 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6-Lösung das Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe = 1,274 : 1. Denn 21,7 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ waren unverbraucht.

So kommt es auch, daß, wenn man versucht, Eisenchloridlösung mit $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6-Lösung zu titrieren, indem man durch Tüpfelreaktion feststellt, wann kein Eisen mehr in Lö-

sung ist, man stets mehr K_4FeCy_6 braucht, als einem Niederschlag Fe_7Cy_{18} entsprechen würde. 40 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ brauchten 32,5 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6, bis alles Eisen aus der Lösung verschwunden war. Für das Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe erhält man 1,231 : 1.

37 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ verbrauchten 30 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6 und wurden auf 200 ccm gebracht. Im Filtrat waren weder Eisen noch Prussiat nachweisbar, extrar. Fe:intrar. Fe = 1,233:1. Es ist dies der höchste ohne Eisenüberschuß erreichbare Wert für dieses Verhältnis. 100 ccm gaben 0,4844 g K_2SO_4. Auf 200 ccm kommen also 0,9688 g K_2SO_4 = 0,4347 g K statt 0,4692 g K, die im Ferrocyankalium enthalten waren. 0,0345 g K sind also im Blau enthalten.

b) Reaktion zwischen Ferrocyannatrium und überschüssigem Ferrisalz.

Zu dem im vorstehenden beschriebenen Verhalten des Ferrocyankaliums steht das des Ferrocyannatriums in schroffem Gegensatz. Während Kalium ein großes Bestreben hat, mit Eisen Ferrocyan- resp. Ferricyandoppelsalze zu bilden, und sich kaum oder nur durch einen großen Eisenüberschuß verdrängen läßt, fehlt diese Eigenschaft dem Natrium ganz. Die theoretische Menge Natriumferrocyanid genügt, um z. B. Eisenchlorid vollständig als Fe_7Cy_{18} zu fällen.

40 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$-Lösung verbrauchten 30 ccm $^1/_{10}$-n Na_4FeCy_6-Lösung, bis alles Eisen gefällt war.

Wenn man dagegen Natriumferrocyanid mit starkem Eisenüberschuß zusammenbringt, so zeigt sich, daß mehr Eisen in den Niederschlag eintritt, als nach der Theorie zu erwarten wäre.

80 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$-n Na_4FeCy_6 wurden vermischt und auf 200 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrats verbrauchten 17,45 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. 34,9 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ waren also unverbraucht. Für das Verhältnis extrar. Fe:intrar. Fe ergibt sich 1,5:1 oder 4,5:3, während Fe_7Cy_{18} 4:3 oder 1,33:1 verlangt.

60 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$-n Na_4FeCy_6 wurden auf 200 ccm gebracht. 100 ccm verbrauchten 8,2 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. Es waren also 16,4 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ unverbraucht, extrar. Fe : intrar. Fe = 1,453 : 1.

Auch hier läßt sich eine vermehrte Eisenaufnahme mit steigendem Eisenüberschuß beobachten und nicht die Bildung einer wohldefinierten Verbindung.

Es erhebt sich aber die Frage, wie es möglich ist, daß 3 Ferrocyankomplexe mehr als 4 dreiwertige Eisenatome binden, derart, daß das Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe größer wird als 1,333 : 1. Die einzige Erklärung dafür ist wohl die Annahme, daß bei diesen Verbindungen basische Salze vorliegen. In Anbetracht der großen Neigung des Eisens, selbst in Gegenwart von verdünnter Säure basische Salze zu bilden, möchte dieser Schluß auch berechtigt erscheinen. Ich führte deshalb die eben beschriebenen Versuche auch in Gegenwart von verdünnter Mineralsäure aus in der Erwartung, daß dadurch vielleicht die Bildung dieser basischen Salze zurückgedrängt werden könnte. Es bestätigte sich diese Erwartung aber nicht.

80 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$-n Na_4FeCy_6 + 10 ccm $^1/_1$-n H_2SO_4 wurden vermischt und auf 200 ccm aufgefüllt.

100 ccm des Filtrats verbrauchten 15,8 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. 31,6 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ sind unverbraucht, extrar. Fe : intrar. Fe = 1,613 : 1.

60 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 30 ccm $^1/_{10}$-n Na_4FeCy_6 + 10 ccm $^1/_1$-n H_2SO_4 wurden auf 200 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrats verbrauchten 7,13 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. 14,26 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ sind unverbraucht, extrar. Fe : intrar. Fe = 1,525 : 1. Vielmehr folgt aus diesen Versuchen die immerhin merkwürdige Tatsache, daß in Gegenwart von Säure noch mehr Eisen gebunden wird als in neutraler Lösung. Aber auch hier ist die Menge des aufgenommenen Eisens abhängig vom angewendeten Überschuß. Es läge weiter die Vermutung nahe, anzunehmen, daß dieses Eisen bloß durch Adsorption an das Blau gebunden und deshalb aus der Lösung verschwunden ist. Dem widerspricht aber, daß es durch Auswaschen auf keine Weise zu entfernen ist. Vielmehr zeigt der blaue Niederschlag auch nach sehr langem Auswaschen mit kaltem, dann heißem Wasser noch dasselbe Verhältnis zwischen extra- und intraradikalem Eisen. So wurden die beiden mit Säurezusatz dargestellten Blaue gründlich gewaschen und dann mit Ammoniak zersetzt. Das ausgefallene Ferrihydroxyd wurde abfiltriert und gewogen, im Filtrat das Ferrocyan mit $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ titriert.

Das Blau mit 80 ccm $FeCl_3$ gab 0,3846 g Fe_2O_3 und das Filtrat verbrauchte 30,0 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$. Daraus folgt: extrar. Fe : intrar. Fe = 1,606 : 1. Das Blau mit 60 ccm $FeCl_3$ gab 0,3644 g Fe_2O_3 und das Filtrat verbrauchte 30,0 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$. Danach ist extrar. Fe : intrar. Fe = 1,522 : 1. Beide Werte stimmen gut mit den vorher angegebenen überein. Es hat also das Blau durch das Auswaschen keine Veränderung erlitten.

Wenn man eine Formel aufzustellen sucht, die diesem hohen Eisengehalt gerecht wird, so kann man annehmen, daß das entstandene Blau sich der Zusammensetzung $Fe_5(OH)_3(FeCy_6)_3 = Fe_7Cy_{18} + Fe(OH)_3$ nähert. Dieser Formel würde ein Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe = 5 : 3 oder 1,666 : 1 entsprechen.

c) Reaktion zwischen überschüssigem Ferrocyankalium und Ferrisalz.

Wenn man bei der Titration von Eisenchlorid mit Ferrocyankalium den Punkt erreicht hat, bei dem die Lösung kein Eisen mehr enthält, so tritt bei der Tüpfelprobe auf weiteren Zusatz von Ferrocyankalium dieses nicht in der Flüssigkeit auf. Es wird vielmehr gebunden unter Bildung von sog. löslichen Berlinerblau, welchem die Formel $KFe(FeCy_6)$ zugeschrieben wird. Das aus der Flüssigkeit entfernte Produkt löst sich jetzt in reinem Wasser; es entsteht jedenfalls eine kolloidale Lösung. Aus dieser Lösung läßt es sich durch neutrale Salze aussalzen. Am geeignetsten zum Fällen und Auswaschen ist ein stark verdünnter Sprit. Wenn man bei der Fällung die Lösung gleich genügend konzentriert gewählt hat, so fällt es aus, und man bekommt leicht ein klares Filtrat.

Nach der Theorie müßte dieser Körper $KFe(FeCy_6)$ beim Vereinigen von 1 Mol Eisenchlorid mit 1 Mol Ferrocyankalium entstehen. Es zeigte sich aber, daß beim Vermischen beider Lösungen im Molverhältnis 1 : 1, stets etwas von dem komplexen Eisencyanid im Filtrat auftritt. Es muß der Niederschlag also etwas eisenreicher sein, als der Formel $KFe(FeCy_6)$ entspricht.

Das theoretische Verhältnis vom extraradikalen zum intraradikalen Eisen = 1 : 1 erhält man erst bei einem gewissen

Überschuß an Ferrocyankalium. Dies ist an und für sich nicht merkwürdig, da wir schon vorher gesehen haben, daß häufig Gleichgewichte zwischen den K-freien und K-haltigen Niederschlägen entstehen. Seltsam ist aber die Beobachtung, daß das bei Anwendung gleicher Moleküle Ferrocyankalium und Ferrisalz nicht im Niederschlag gebundene komplexe Eisencyanid dann nicht, wie man erwarten sollte, Ferrocyankalium ist, sondern bei der Untersuchung nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag sich als Ferricyankalium erweist.

35 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6-Lösung + 35 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 20 ccm Alkohol werden auf 100 ccm gebracht. 50 ccm des Filtrats verbrauchten 1,0 ccm $^1/_{10}$-n Thiosulfat. Das Filtrat enthielt keine Spur von Ferrocyanid. — 16,89 g Ferrocyankalium + 19,29 g Ferriammoniumalaun in Wasser gelöst, wurden vereinigt und auf 200 ccm gebracht. Das Filtrat enthielt nach der Zinkmethode titriert 0,7 g Ferricyankalium, dagegen keine Spur von Ferrocyankalium.

Aus diesen beiden Versuchen läßt sich für den Niederschlag das Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe = 1,06 : 1 berechnen statt 1,00 : 1, wie es der Formel $KFe(FeCy_6)$ entspricht. Die Abweichung ist zwar nicht bedeutend. Die Tatsache allein aber, daß das übrigbleibende Ferrocyankalium nicht als solches, sondern in Form von Ferricyankalium auftritt, brachte mich auf den Gedanken, daß doch gegenseitige Oxydation und Reduktion des Ferrocyans und des Ferrisalzes der Vereinigung vorausgehen könnte, und daß vielleicht die Blaue doch Ferricyanide wären. Denn anders könnte das Auftreten von Ferricyankalium nicht erklärt werden. Der Vorgang wäre dann folgender: $(\overset{II}{Fe}Cy_6)'''' + \overset{III}{Fe}''' = (\overset{III}{Fe}Cy_6)'' + \overset{II}{Fe}''$. Die nun in Lösung befindlichen Ferroionen würden dann zum größten Teil sich mit den Ferricyanionen zu $K\overset{II}{Fe}(\overset{III}{Fe}Cy_6)$ verbinden. Dieser Körper wieder würde sich dann sofort mit noch freien Ferroionen zu den eisenreicheren Verbindungen $\overset{II}{Fe}_3(\overset{III}{Fe}Cy_6)_2$ oder $K\overset{II}{Fe}_4(\overset{III}{Fe}Cy_6)_3$ weiter verbinden, so daß zum Schluß Ferricyanionen keine Ferroionen mehr vorfänden und als solche in Lösung blieben.

Wenn man diese Annahme einer der Fällung vorausgehenden gegenseitigen Oxydation und Reduktion der Ferro-

cyan- nnd Ferrionen zu Ferricyan- und Ferroionen beibehält, läßt sich auch eine von E. Müller schon gemachte und von mir bestätigte Beobachtung leicht erklären. Führt man nämlich Fällungen von Ferrisalz mit stark überschüssigem Ferrocyankalium aus, so zeigt sich, daß nun im Niederschlag das Verhältnis von extraradikalem zu intraradikalem Eisen annähernd gleich 1 : 1 wird, wobei, wie schon oben bemerkt, das Produkt kaliumhaltig wird, daß aber im Filtrat viel mehr Ferricyanid als bei den eben erwähnten Versuchen auftritt. Und zwar wird um so mehr Ferricyanid gebildet, je größer der Ferrocyankaliumüberschuß ist.

25,34 g K_4FeCy_6 (= 0,06 Mol.) + 19,25 g Eisenammoniakalaun (= 0,04 Mol.) wurden auf 200 ccm gebracht. Das Filtrat ergab bei der Bestimmung des gesamten Eisencyanids (mittels der Zinkmethode nach Reduktion) 8,37 g Totalprussiat auf Ferrocyankalium umgerechnet, wovon 4,57 g Ferrocyankalium (mit Permanganat bestimmt), Differenz 3,8 g, welche 2,96 g Ferricyankalium entspricht. Für den Niederschlag folgt hieraus das Verhältnis extrar. Fe : intrar. Fe = 1 : 1.

Im folgenden Versuch gab ich nun direkt 3,8 g Ferrocyankalium als Überschuß zu, um zu sehen, ob es vollständig als Ferricyankalium auftreten würde.

20,69 g K_4FeCy_6 (0,04 Mol.) + 3,8 g = 0,049 Mol.) + 19,29 g Eisenammoniakalaun (0,04 Mol.) wurden auf 200 ccm gebracht. Das Filtrat enthielt 1,88 g Ferrocyankalium und 3,63 g Totalprussiat auf Ferrocyankalium berechnet. Differenz ist = 1,75 g = 1,36 g Ferricyankalium. Von dem überschüssig angewandten Ferrocyankalium war also wieder ein erheblicher Teil in Ferricyanid umgewandelt, während der Rest unverändert blieb. Eine große Reihe von Versuchen, die E. Müller angibt, ergaben dasselbe Resultat. Er gibt dafür folgende Erklärung. Er nimmt an, daß $\overset{III}{K}\overset{II}{Fe}(FeCy_6)$ nach der Gleichung:

$$\overset{III}{K}\overset{II}{Fe}(FeCy_6) + \overset{II}{K_4}(FeCy_6) = \overset{II}{K_2}\overset{II}{Fe}(FeCy_6) + \overset{III}{K_3}(FeCy_6)$$

umgewandelt wird.

Ich möchte eher die Erklärung etwas anders geben. Wie vorher kann man annehmen, daß beim Vermischen von Ferrocyan und Ferrisalz die Umlagerung in Ferricyan und Ferrosalz momentan eintritt. Es befinden sich dann im Augenblick nach

dieser Reaktion in der Lösung Ferroionen neben ebensoviel Ferricyanionen und so vielen Ferrocyanionen, als der Überschuß an Ferrocyankalium betrug. Es treten nun die Ferricyan- und Ferrocyanionen in Konkurrenz bei der Bindung und Ausfällung der Ferroionen. In erster Linie wird die Menge der durch jede von beiden gebundenen Ferroionen von ihrer jeweiligen Konzentration abhängen. Es ist also erklärlich, daß bei Anwesenheit vieler Ferrocyanionen, d. h. bei starkem Ferrocyankaliumüberschuß, dieses einen großen Teil der Ferroionen bindet und dafür viel Ferricyan in Lösung bleibt. Dieser Annahme entsprechen die Tatsachen durchaus. Der Niederschlag bestünde dann auch, wie E. Müller es angibt, aus einem Gemisch von $KFe(FeCy_6)$ und $K_2Fe(FeCy_6)$.

2. Untersuchung der Blaue auf ihre Spaltungsprodukte.

Bei den vorausgehenden Erörterungen bin ich von der Annahme ausgegangen, daß bei Umsetzung von Ferrocyan mit Ferrisalz zuerst Umwandlung in Ferricyan und Ferrosalz stattfindet, und daß das dann gebildete Blau ein Ferricyanid ist. Da letzteres durch K. A. Hofmann für sehr unwahrscheinlich erklärt, und von E. Müller von vornherein von der Hand gewiesen worden ist, mußte ich suchen, noch andere Gründe für die Ferricyanidnatur des Blaus ausfindig zu machen. Um diesen Beweis zu erbringen, prüfte ich zunächst, ob es nicht gelingen könnte, durch direkte Zerlegung des Blaus Ferricyanid und Ferrosalz zu erhalten. Bei der üblichen Zerlegung mit Alkali wird es nicht möglich sein, gebildetes Ferricyanid nachzuweisen, da dieses durch das Ferrohydroxyd sofort reduziert werden muß. Ich suchte daher in möglichst schwach alkalischer Lösung die Zerlegung vorzunehmen. So gelang es mir bei einer Reihe von Blauen, sie durch sekundäres Natriumphosphat und durch Natriumbiborat teilweise zu zersetzen. Bei Anwendung von überschüssigem Blau erhielt ich auch etwas Ferricyannatrium im Filtrat. Gute Erfolge erzielte ich aber erst, als ich zu dem in stark siedendem Wasser suspendierten Blau tropfenweise Ammoniumcarbonat zugab. Ich dachte, daß dadurch, daß das Ammoniak immer wieder mit dem Wasserdampf fortgetrieben wurde, keine alkalische Reaktion aufkommen könnte, aber später zeigte sich, daß man mit Natrium-

oder Kaliumcarbonat zum selben Resultat kommen kann, wenn nur das Blau im Überschuß vorhanden ist, und dadurch die Zersetzung unvollständig bleibt. Es wird anscheinend bei der Siedetemperatur das Alkalicarbonat so schnell verbraucht, daß keine alkalische Reaktion und damit keine Reduktion des Ferricyanids stattfinden kann. Für die folgenden Versuche habe ich aber doch dem Ammoniumcarbonat den Vorzug gegeben. Die Ausbeute an Ferricyanid hängt sehr von den Zersetzungsbedingungen ab. Zunächst muß die Zersetzung unvollständig bleiben, dann muß die Flüssigkeit sich in starkem Sieden befinden und sofort nach Zugabe der Ammoniumcarbonatlösung schnell filtriert werden, am besten direkt in einige Kubikzentimeter verdünnter Säure. Die Zersetzungen wurden dann so gemacht, daß eine bestimmte Menge Blau in einer abgemessenen Menge Wasser suspendiert wurde. In die siedende Suspension wurde dann aus einer Pipette eine bestimmte Menge einer 10prozent. Ammoniumcarbonatlösung zugegeben und möglichst bald die ganze Flüssigkeit in 10 ccm einer 10prozent. Schwefelsäure hineinfiltriert. In diesem Filtrat wurde dann das Ferrocyanid mit $^1/_{10}$-n Permanganat und das Ferricyanid mit $^1/_{10}$-n Thiosulfat titriert. Dadurch ließ sich das Verhältnis von Ferrocyan zu Ferricyan bestimmen. Aus dem Totalprussiatgehalt der Lösung und der Anzahl der Kubikzentimeter Flüssigkeit, die verwendet wurden, ließ sich ungefähr der Grad der Zersetzung des angewandten Blaus in Prozenten berechnen.

Obwohl es von vornherein wahrscheinlich war, daß alle Blaue, gleichgültig, welchen Ursprungs Ferricyanide sind, wenn dies für eines bewiesen war, so wurde doch die Zersetzung auf die verschiedensten Sorten ausgedehnt. Die meisten Zersetzungsversuche machte ich mit dem technischen unlöslichen Berlinerblau, denn es zeigt dieses Produkt die angenehme Eigenschaft, sehr schnell und leicht zu filtrieren, was für die Ausbeute an Ferricyanid von wesentlicher Bedeutung ist.

a) Versuche mit technischem Berlinerblau.[1])

2 g technisches Berlinerblau + 50 ccm H_2O werden zum Sieden erhitzt und 6 ccm 10prozent. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung zu-

[1]) Die Präparate stammten aus der chemischen Fabrik Minen von Buchsweiler (Unter-Elsaß).

gegeben. Das Filtrat wurde in 10 ccm 10prozent. Schwefelsäure aufgefangen. Vom Filtrat verbrauchten 20 ccm: 0,4 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 3,7 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Es waren also 25% des Blaus zersetzt[1]), und im Filtrat 90% Ferricyanid neben 10% Ferrocyanid.

2 g technisches Berlinerblau + 50 ccm Wasser + 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$, das Filtrat wurde in 10 ccm Schwefelsäure aufgefangen. 20 ccm verbrauchten 2,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 4,5 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Zersetzt waren also 54% des Blaus, im Filtrat 62% Ferricyan und 38% Ferrocyan.

10 g technisches Berlinerblau + 50 ccm H_2O + 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$. Das Filtrat in 10 ccm Schwefelsäure aufgefangen. 20 ccm verbrauchten 0,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 7,2 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Im Filtrat sind also 90% Ferricyan und 10% Ferrocyan.

Durch Vergleichen der Versuche erkennt man, daß eine größere Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ zwar eine stärkere Zersetzung bewirkt, von 25% auf 54%, daß aber dadurch auch die Bildung einer größeren Menge Ferrocyan hervorgerufen wird, statt 10—38%.

Man könnte daher immer noch annehmen, daß die Blaue vielleicht ein Gemisch von Ferricyanid und Ferrocyanid sind, und daß bei dieser Zersetzung zuerst das Ferricyan abgespalten wird, und erst später bei weitergehender Zerlegung das Ferrocyan. Um dies klar zu legen, griff ich zu einer fraktionierten Zersetzung. Ich zersetzte das Blau zunächst zu 25% und erhielt 90% Ferricyanid. Dann wurde das auf dem Filter befindliche Blau, welchem Ferrohydroxyd beigemischt war, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Das Eisenoxydul ging in Lösung, und das wieder gewaschene Blau konnte nun weiter zersetzt werden. Es zeigte sich, daß es sich jetzt wieder wie frisches Blau verhielt. Man erhielt im Filtrat wiederum 90% Ferricyan. Dieses Verfahren kann man beliebig lange bis zur vollständigen Zersetzung wiederholen, man erhält stets dasselbe Verhältnis von

[1]) Zur Berechnung des Grades der Zersetzung wurde angenommen, daß 100 Teile lufttrockenes Berlinerblau etwa 115 Teile Ferrocyankalium liefern und 100 Teile lufttrockenes Stahlblau etwa 120 Teile Ferrocyankalium.

Ferricyan zu Ferrocyan, wenn man dieselben Bedingungen einhält. Es zeigte sich aber, daß man in dem Säureextrakt das Ferrosalz direkt titrieren kann. Da, wie E. Müller schon gezeigt hat, das gewöhnliche Berlinerblau, wenn es ein Ferricyanid ist, die Formel $\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}_3(\overset{III}{Fe}Cy_6)_3$ haben muß, so muß man bei dieser Zersetzung für je ein Ferricyanmolekül ein Ferroatom als Hydroxyd erhalten. Dasselbe gilt für die industriellen Blaue. Es bildet daher die Titration des Ferrosalzes in dem Säureextrakt eine Kontrolle für die Menge des gefundenen Ferricyans, insofern als beide Titrationen übereinstimmen müssen. Da aber das Auswaschen und Extrahieren mit Säure von mir stets an der Luft vorgenommen wurde, und das Auswaschen und Filtrieren bei diesen amorphen Körpern äußerst langwierige Operationen sind, so kommt dieser Bestimmung keinerlei Genauigkeit zu. Sie hat aber unter günstigen Umständen gezeigt, daß wirklich die dem Ferricyan entsprechende Menge Ferrohydroxyd im Niederschlag sich befindet.

b) Fraktionierte Zersetzung von technischem Berlinerblau.

2 g Blau + 50 ccm Wasser + 50 ccm $(NH_4)_2CO_3$. Das Filtrat wurde in 10 ccm Schwefelsäure aufgefangen. 20 ccm verbrauchten 0,4 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 3,0 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Dies entspricht 88% Ferricyan.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wurde gewaschen und mit Wasser und 30 ccm Schwefelsäure gelinde erwärmt. Darauf wurde filtriert, gewaschen und das Filtrat mit Permanganat titriert. Es verbrauchte 9,1 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 9,8 ccm, wie es dem Ferricyan entsprechen würde, = 93% der Theorie). Das Blau wurde dann von neuem mit 50 ccm Wasser erhitzt, dazu 5 ccm $(NH_4)_2CO_3$ gegeben, in 10 ccm Schwefelsäure filtriert. 20 ccm verbrauchten 0,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,7 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$, = 89,5% Ferricyan.

Der Niederschlag, mit Säure extrahiert, verbrauchte 3,7 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 5,5 ccm = 67% der Theorie).

Ein Kontrollversuch mit denselben Mengen gab bei der ersten Zersetzung auf 20 ccm des Filtrats 89% Ferricyan, 0,4 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$, 3,2 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Der Säureextrakt verbrauchte 9,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 10,5 ccm = 88% der Theorie).

Bei der zweiten Zersetzung brauchten 20 ccm des Filtrats 0,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,8 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 90% Ferricyan. Der Säureextrakt verbrauchte 4,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 6,5 ccm = 79% der Theorie). Eine dritte Zersetzung, welche unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wurde, ergab für 20 ccm 0,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 2,0 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 91% Ferricyan. Der Säureextrakt verbrauchte 5,3 ccm $^1/_{10}$-n$KMnO_4$ (statt 6,5 ccm = 82% der Theorie).

Obwohl das Blau zu ca. 48% zersetzt war, war das Verhältnis von Ferrocyan zu Ferricyan dasselbe geblieben, nämlich ungefähr 1:9.

Ein dritter Versuch wurde mit demselben Blau noch ausgeführt. 10 g Blau + 50 ccm Wasser + 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$ in 10 ccm Schwefelsäure filtriert. 20 ccm verbrauchten 0,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 9,5 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 92% Ferricyan. Der Niederschlag wurde, mit Säure extrahiert, auf 500 ccm aufgefüllt. 250 ccm davon abfiltriert verbrauchten 15,1 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 19,1 ccm = 79% der Theorie).

Zweite Zersetzung mit 100 ccm H_2O, 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$, in 10 ccm Schwefelsäure filtriert, ergab für 40 ccm 0,6 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 7,9 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 93% Ferricyan. Der Niederschlag wurde extrahiert, auf 500 ccm gebracht. 250 ccm davon abfiltriert verbrauchten 12,0 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 12,8 ccm = 94% der Theorie). — Dritte Zersetzung mit 50 ccm H_2O = 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$, in 10 ccm Schwefelsäure filtriert. 20 ccm verbrauchten 0,7 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 6,1 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 87% Ferricyan.

c) Versuche mit Blau aus Ferrocyankalium und Ferrisalz.

Berlinerblau, welches aus Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz dargestellt und an der Luft getrocknet war, wurde ebenso behandelt.

10 g Blau + 50 ccm H_2O + 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$. 20 ccm des Filtrats brauchten 0,3 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ + 4,9 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 94% Ferricyan. Der Säureextrakt verbrauchte 12,0 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 17,15 ccm = 70% der Theorie).

Zweite Zersetzung mit 50 ccm H_2O und 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$. 20 ccm brauchten 0,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 2,2 ccm $^1/_{10}$-n

$Na_2S_2O_3$ = 96% Ferricyan. Der Säureextrakt verbrauchte 6,2 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 7,7 ccm = 81% der Theorie). Dritte Zersetzung mit 50 ccm H_2O und 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$. 20 ccm brauchten 0,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 7,5 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 91% Ferricyan.

Um zu sehen, ob das Ferricyan sofort nach Bildung des Blaues aus Ferrisalz und Ferrocyankalium nachzuweisen ist, und um den Einwand zu widerlegen, daß vielleicht diese Umlagerung in Ferricyanid erst nach einiger Zeit auftritt, wurden 40 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ und 30 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6 vereinigt und sofort zum Sieden erhitzt. Es wurden 10 ccm $(NH_4)_2CO_3$ zugegeben und in 10 ccm verdünnte Schwefelsäure filtriert. 20 ccm verbrauchten 1,9 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,7 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. In einem Kontrollversuch erhielt ich 2,0 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,8 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$. Im Mittel erhielt ich also 47% Ferricyan.

Die schlechtere Ausbeute an Ferricyan ist auf die weitgehende Zersetzung und die schlechte Filtrierbarkeit des frisch gefällten Blaus zurückzuführen. Ein ähnlicher Versuch wurde mit frisch gefälltem löslichen Berlinerblau gemacht. 40 ccm $^1/_{10}$-n $FeCl_3$ + 40 ccm $^1/_{10}$-n K_4FeCy_6 wurden vereinigt und im Sieden 5 ccm $(NH_4)_2CO_3$ zugegeben, das Ganze in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure filtriert.

20 ccm verbrauchten 0,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 3,1 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 79,5% Ferricyan. Der Säureextrakt verbrauchte 8,5 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 14,7 ccm = 60% der Theorie). Das Blau filtriert sehr schlecht und läßt sich nicht auswaschen.

d) Versuche mit Stahlblau des Handels.

Der Vollständigkeit halber möchte ich hier noch Zersetzungen von technischem Stahlblau anführen. Es zeigt dieser Körper auch den Nachteil, schlecht zu filtrieren.

2 g Stahlblau + 50 ccm H_2O + 6 ccm $(NH_4)_2CO_3$. Filtrat in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgefangen. 20 ccm verbrauchten 0,5 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 3,7 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 88% Ferricyan. 25% des Blaus waren zersetzt. — 2 g Stahlblau + 50 ccm H_2O + 20 ccm $(NH_4)_2CO_3$, in 10 ccm verdünnte Schwefelsäure filtriert. 20 ccm verbrauchten 1,5 ccm

$^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 5,0 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 77% Ferricyan. 47% des Blaus waren zersetzt.

Auch hier beobachtet man mit Zugabe einer größeren Menge Ammoncarbonat eine weitergehende Zersetzung, aber Hand in Hand damit auch das Auftreten von mehr Ferrocyan neben dem Ferricyan.

Das Resultat aller dieser Zersetzungsversuche ist, daß es tatsächlich gelingt, jedes Blau in 90% Ferricyanid und 10% Ferrocyanid zu zerlegen. Man kann nun unmöglich annehmen, daß dieses Ferricyanid sich erst bei der Zersetzung bildet. Vielmehr sind die Bedingungen so, daß man sich leicht die Bildung der geringen Mengen Ferrocyanid erklären kann. Man ist also gezwungen, anzunehmen, daß das Ferricyanid im Blau schon vorgebildet ist, d. h. daß alle Blaue Ferricyanide sind.

Wenn man nun auf Grund dieser Tatsache die Argumente untersucht, die von anderer Seite für die Ferrocyanidnatur der Blaue angeführt worden sind, so lassen sich zunächst die Ausführungen von E. Müller durch folgendes widerlegen.

Er sagt: Wenn jedes Blau ein Ferricyanid wäre, so müßte dem unlöslichen Berlinerblau (aus Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz) die Formel $\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe_3}(\overset{III}{Fe}Cy_6)_3$ zukommen, da jeder Ferrocyankomplex bloß ein Ferriatom zu reduzieren imstande ist, d. h. es müßte ein extraradikales Eisenatom in der Ferriform vorhanden sein. Ferri- und Ferricyanionen kämen also nebeneinander im Niederschlag vor. Nun fällen sich aber Ferriionen und Ferricyanionen gegenseitig nicht aus; also ist diese Formel nicht wahrscheinlich. Wenn aber dieses unlösliche Berlinerblau ein Ferrocyanid ist, so müssen alle Blaue Ferrocyanide sein. Diesem muß man entgegenhalten, daß dieses extxaradikale Ferriatom neben Ferroatomen seinen Platz hat, und daß wir über die Löslichkeit solcher Ferroferridoppelsalze durchaus nichts aussagen können. Es wäre dann dieses unlösliche Blau ein Ferroferridoppelsalz ebenso wie das lösliche Blau ein Ferrokaliumdoppelsalz ist. Übrigens kann man der Argumentation von E. Müller noch entgegenhalten, daß nach Messner[1]) im Berlinergrün sicher auch ein

[1]) Messner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 127 (1895).

unlösliches Ferriferricyanid vorliegt, welches überhaupt kein Ferroeisen enthält.

Nach meinen Untersuchungen muß man also für lösliches Berlinerblau die Konstitution entsprechend der Formel $K\overset{II}{Fe}(\overset{III}{Fe}Cy_6)$ und für unlösliches Berlinerblau entsprechend der Formel $\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}_3(\overset{III}{Fe}Cy_6)_3$ annehmen, d. h. es ist ersteres ein Ferrokalium-, letzteres ein Ferroferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure. Nun hat K. A. Hofmann beobachtet, daß das Berlinerblau, welches nach unserer Formel ein Ferrosalz ist, gegen Oxydation durch Luft und Wasserstoffsuperoxyd außerordentlich beständig ist, was doch immerhin für ein Ferrosalz ziemlich merkwürdig ist. Darauf stützte er damals auch im wesentlichen seine Ansicht über die Ferrocyanidnatur der Blaue. Ich konnte diese Erfahrung nun durchaus bestätigen und möchte hier die Zerlegung von einem unlöslichen Berlinerblau anführen, welches vorher mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurde. Zum Vergleich wurde auch ein Versuch ohne Wasserstoffsuperoxyd unter sonst den gleichen Bedingungen ausgeführt.

3 g unlösliches Berlinerblau aus Ferrocyankalium und überschüssigem Ferrisalz wurden in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 10 ccm Merckschem Perhydrol übergossen. Es trat lebhafte Sauerstoffentwicklung auf. Das Blau scheint sehr stark katalytisch auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu wirken. Nach 18stündigem Stehen wurde aufgekocht und unter Sieden mit 6 ccm 10prozent. Ammoniumcarbonat versetzt. Es wurde filtriert; 20 ccm des Filtrats verbrauchten 0,35 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,6 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 82% Ferricyan. Der Niederschlag wurde sofort mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Die filtrierte Lösung brauchte 3,8 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 4,0 ccm = 95% der Theorie).

Vergleichsversuch ohne Wasserstoffsuperoxyd. 3 g unlösliches Berlinerblau wurden mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit 6 ccm 10prozent. Ammoncarbonat versetzt. Die Flüssigkeit wurde filtriert; 20 ccm des Filtrats verbrauchten 0,35 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ und 1,8 ccm $^1/_{10}$-n $Na_2S_2O_3$ = 84% Ferricyan. — Der Rückstand wurde mit Säure extrahiert. Der Extrakt verbrauchte 4,1 ccm $^1/_{10}$-n $KMnO_4$ (statt 4,5 ccm = 91% der Theorie).

Beide Versuche stimmen gut miteinander überein. Vor allen Dingen ist das titrierte Ferroeisen in beiden Fällen sehr nahe an der Theorie für die Formel $\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}_3(\overset{III}{Fe}Cy_6)_3$. Es hat daher das Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierend auf das extraradikale Ferroeisen gewirkt. Wir haben also im Berlinerblau ein gegen Oxydation sehr beständiges Ferrosalz. Zu bemerken ist aber, daß bloß die Anordnung, wie sie im löslichen und unlöslichen Berlinerblau vorhanden ist, bei welcher auf einen Ferricyankomplex nur ein Ferroatom kommt, so oxydationsbeständig ist. Blaue, die nach ihrer Entstehung mehr extraradikale Ferroatome enthalten, wie z. B. das unlösliche Turnbullsblau (aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz), oxydieren sich, wie schon früher wiederholt beobachtet wurde, an der Luft so weit, bis sie auf einen Eisencyankomplex nur noch ein Ferroatom enthalten. Eisenchlorid bewirkt dieselbe Oxydation, indem es durch Turnbullsblau zu Eisenchlorür reduziert wird. Auch die industriellen Blaue enthalten auf einen Ferricyankomplex ein Ferroatom.

Es scheint also zwischen dem Ferricyankomplex und dem Ferroatom eine besondere Beziehung zu bestehen, die die große Beständigkeit gegen Oxydation verursacht und vielleicht auch mit der Farbe dieser Verbindungen in Zusammenhang zu bringen ist.[1])

Die vorliegende Arbeit ist ursprünglich durch eine akademische Preisbewerbung an der Universität Straßburg ver-

[1]) Daß das sog. Berlinerblau extraradikales Eisen im Ferrozustande enthalten muß, geht qualitativ auch aus nicht veröffentlichten Versuchen von Herrn Prof. Manchot hervor, deren Kenntnis ich einer Privatmitteilung desselben verdanke. Letzterer beobachtete nämlich, daß, wenn man Blau durch Mischen von Ferrocyankalium und Ferrisalz herstellt und dann ein solches Blau innerhalb einer Sauerstoffatmosphäre mit Natronlauge zerlegt in einem Gefäß, welches mit einer Gasbürette verbunden ist, daß dann die Mischung nicht unbeträchtliche Mengen von Sauerstoff absorbiert, eine Erscheinung, die nnr auf das bei der Zerlegung entstehende Ferrohydroxyd zurückgeführt werden kann. Die Mengen waren allerdings schwankend und blieben hinter dem theoretischen Wert ziemlich erheblich zurück, wie sich daraus erklärt, daß eben Ferrohydroxyd auf das nach meinen Versuchen entstehende Ferricyankalium reduzierend wirkt, ehe noch der gasförmige Sauerstoff alles Ferrohydroxyd oxydiert hat.

anlaßt worden. Später habe ich sie im chemischen Institut der Universität Würzburg, wo sie einen Teil meiner Dissertation gebildet hat, nach den Wünschen und Ratschlägen von Prof. Manchot nach verschiedenen Richtungen erheblich erweitert und ergänzt. Für die mir hierbei gewordene Unterstützung spreche ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen tiefsten Dank aus.

Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus.

Bemerkung
zu der gleichnamigen Mitteilung von P. Woringer[1]);

von

Erich Müller.

Woringer hat sich meiner von den früheren abweichenden Methode der indirekten Analyse für seine Untersuchung über die Zusammensetzung des Berlinerblaus bedient. Wenn diese Arbeit auch nicht entfernt so umfangreich ist wie die meinigen oder den auf meine Veranlassung ausgeführten und, wie mir scheint, weniger einwandfrei, weil er es unterließ, dem Gleichgewicht durch längeres Schütteln Gelegenheit zur Einstellung zu geben, so ist er doch, wie er selbst angibt, im wesentlichen zu denselben Resultaten gekommen wie ich, was die Bruttozusammensetzung der aus Ferrocyankalium und Ferrisalz entstehenden Blau betrifft. (Übrigens sind die ersten nach meiner Methode angestellten Untersuchungen von Stamich bereits durch Wegelin und Diefenthäler nachgeprüft bzw. korrigiert worden.)[2])

Dagegen ist er bei der Untersuchung der Frage, ob im Berlinerblau ein Ferrocyanid oder Ferricyanid vorliegt, zu der Ansicht gelangt, daß das letzte zutrifft, während ich sämtliche Blau für Ferrocyanide halte. Ich zweifle aber nicht, daß

---

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 51 flg.

[2]) Dies. Journ. [2] 79, 81; 80, 153; 84, 353. Dissertation von Diefenthäler, Stuttgart 1912, „Berlinerblau und Turnbullsblau".

Woringer mit mir auch in diesem Punkte harmonieren wird, wenn er in gleicher Weise, wie er sich nicht scheute, meine Untersuchungsmethode zu adoptieren, sich die Mühe macht, meine physikalisch-chemischen Betrachtungen zu verstehen. Daß dieses zurzeit noch nicht geschehen ist, geht erstens aus seinem zwecklosen Bestreben hervor, durch chemische Versuche eine Entscheidung über diese letzte Frage herbeizuführen, während ich doch — und darin bin ich bis jetzt unwidersprochen geblieben — zeigte, daß das nicht möglich ist, und zweitens daraus, daß er auf S. 59 behauptet, daß ich die Ferricyanidnatur des Berlinerblaus von vornherein von der Hand gewiesen hätte.

Einen strikten Beweis dafür, daß Berlinerblau ein Ferricyanid ist, habe ich doch nicht erbracht und nicht erbringen können, vielmehr sind meine Schlüsse nur solche der Wahrscheinlichkeit.[1])

Am 30. August 1913 habe ich der Redaktion der Chemiker-Zeitung eine Arbeit zugesandt, in welcher ich die vorläufige Mitteilung von Woringer[2]) gleichzeitig mit einer Abhandlung von Eibner und Gerstacker[3]) eingehend kritisierte. Sie kann aus redaktionellen Gründen erst im Januar 1914 erscheinen. Es genügt, hier auf dieselbe hinzuweisen, da die nunmehr vorliegende ausführliche Untersuchung von Woringer mich nicht zwingt, an meiner dort kundgegebenen Auffassung etwas zu ändern.

Dresden, 22. Dezember 1913. Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 79, 87. „Vielmehr wird das erst durch unsere obigen Betrachtungen wenn auch nicht sichergestellt, so doch im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht."

[2]) Chem.-Ztg. 1912, Nr. 9, 78.

[3]) Chem.-Ztg. 1913, Nr. 14, 137; Nr. 17, 178; Nr. 19, 195.

Die direkte Bildung der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren.

Ein Beitrag zur Frage der „Selbstorientierung" eintretender Substituenten;

von

Jul. Obermiller.

Nach den Angaben von Limpricht[1]), denen bis heute nicht widersprochen worden ist, erhält man beim Sulfonieren von Nitrobenzol neben der als Hauptprodukt auftretenden meta-Säure noch einige Prozente ortho- und para-Säure, und bei dem umgekehrten Verfahren der Nitrierung von Benzolsulfonsäure etwas mehr von den beiden letzteren Isomeren, aber auch hier nicht über zusammen etwa 10%.

Diese Angaben habe ich auf Grund einer allerdings etwas mühsamen Methode zur direkten Trennung der Nitrobenzolsulfonsäuren nachgeprüft und bin dabei zu folgenden abweichenden Resultaten gekommen:

1. Bei der Sulfonierung von Nitrobenzol entstehen unter normalen Bedingungen neben der meta-Säure nur noch etwa 2% para-Säure. Eine Bildung der ortho-Säure war hier nicht einmal in Spuren nachzuweisen.

2. Umgekehrt entstehen bei der Nitrierung der Benzolsulfonsäure in Schwefelsäure ganz erhebliche Mengen — bis zu 50% — ortho- und para-Säure, und zwar ist überraschenderweise jetzt weit mehr ortho-Säure als para-Säure vorhanden.[2])

Bei genauerem Studium der letzteren Reaktion — der Nitrierung von Benzolsulfonsäure — fand ich sodann, daß die Bildung des meta-Derivates hier sowohl durch eine

---

[1]) Ann. Chem. 177, 60 (1875).

[2]) Ein hierauf basierendes Verfahren zur Darstellung von o-Sulfanilsäure habe ich kürzlich zum Patent angemeldet.

geringere Konzentration bzw. Menge der zur Reaktion verwendeten Schwefelsäure, als auch durch Steigerung der Reaktionstemperatur zurückgedrängt wird, d. h. beide Male durch Bedingungen, die anscheinend auch den in starker Schwefelsäure bekanntlich vorhandenen meta-orientierenden Einfluß einer Aminogruppe zurückzudrängen vermögen.[1]) Da im letzteren Falle die durch diese Bedingungen begünstigte Dissoziation des gebildeten Sulfats der Grund für das Zurückgehen der meta-Orientierung sein könnte[2]), so wäre es denkbar, daß in ähnlicher Weise auch bei der Sulfoxylgruppe der Benzolsulfonsäure der Grund hierfür in einer durch die Bedingungen etwa begünstigten Sprengung von Anlagerungsverbindungen gesucht werden darf.

Bei dem Zurückgehen der meta-Substitution im Falle der Benzolsulfonsäure scheint an ihrer Stelle übrigens die para-Substitution in relativ höherem Maße begünstigt zu werden, als es dem vorher vorhanden gewesenen Verhältnisse zwischen ortho- und para-Substitution entsprochen hätte.

Zur näheren Charakterisierung der in reinem Zustande zum Teil nur sehr schwer zugänglich gewesenen Nitrobenzolsulfonsäuren habe ich noch ihre Säurechloride und -amide dargestellt. Die Herstellung der Chloride bewirkte ich, ähnlich wie Limpricht (a. a. O.), mit Phosphorpentachlorid und machte dabei die Beobachtung, daß die meta-Nitrobenzolsulfonsäure am langsamsten und die ortho-Säure am schnellsten in Reaktion tritt. Die Reaktionsfähigkeit der Sulfoxylgruppe würde hier also mit einer im Sinne der Diagonalformel des Benzolrings erfolgenden Annäherung der Nitrogruppe zunehmen. Es scheint dies eine normale, von mir so genannte „sekundäre Orientierungserscheinung" zu sein, die in der Seitenkette auftritt und in ähnlicher Weise auch den Methylwasserstoffen des Toluols gegenüber sich bemerkbar macht, die durch das Heranrücken von Nitro-

---

[1]) Hiermit decken sich z. B. die von Nölting u. Collin, Ber. 17, 261 (1884) bei der Nitrierung von Anilin in Schwefelsäure gemachten Beobachtungen.

[2]) Jul. Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 25 u. 26. Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth.

gruppen sehr gleichmäßig in ihrer Reaktionsfähigkeit gesteigert werden.[1])

Die Einwirkung des Pentachlorids speziell auf die o-Nitrobenzolsulfonsäure war eine derart heftige, daß dabei stets mindestens die Hälfte unter Bildung schmieriger Produkte zerstört wurde. Darin mag der Grund dafür zu suchen sein, daß Limpricht, der die Nitrosäuren über ihre Chloride getrennt hat, den relativ hohen Gehalt an ortho-Säure nicht erkannte. Daß dieser Autor übrigens die para-Säure überhaupt nicht rein in Händen gehabt haben konnte, hat Ekbom[2]) schon gezeigt, dem die Isolierung der para-Säure in reinem Zustande dann tatsächlich gelang. Seine Angaben über diese Säure, sowie ihr Chlorid und Amid, konnte ich fast vollständig bestätigen, und ebenso — im großen und ganzen wenigstens — die Angaben von Limpricht über die beiden anderen Nitrosäuren. Immerhin fand ich fast durchweg einen etwas höheren Schmelzpunkt der Chloride und Amide, als die genannten Autoren.

Nicht recht verständlich war es für mich, daß Ekbom aus dem Sulfonierungsprodukt von Nitrobenzol auch das Amid der ortho-Säure, von dem er den richtigen Schmelzpunkt angibt, erhalten haben wollte. Nach meinen hier gegebenen Befunden konnte in seinem unter normalen Bedingungen erhaltenen Reaktionsgemenge überhaupt keine nennenswerte Menge ortho-Säure vorhanden gewesen sein. Wie Ekbom allerdings zu diesem o-Amid gelangt ist und wie er es dann schärfer charakterisieren konnte, ist aus seinen Angaben nicht genügend klar ersichtlich.

Zur definitiven Konstitutionsbestimmung der abgetrennten Nitrobenzolsulfonsäuren führte ich sie durch Reduzieren, Diazotieren und Umkochen in die bereits früher[3]) von mir gekennzeichneten Phenolsulfonsäuren über. Diese letzteren ließen sich sehr genau identifizieren, sowohl hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse und des Aussehens speziell ihrer Baryum- und

---

[1]) Obige Schrift des Verf. S. 37 u. 73.

[2]) Ber. 35, 651 (1902).

[3]) Ann. Chem. 381, 115 (1911); Ber. 40, 3631, 3642 (1907); 42, 4367 (1909).

Magnesiumsalze, wie auch in der Art ihrer Eisenchloridreaktion und in ihrem Verhalten gegen Brom.

Die gemachten Feststellungen, daß beim Nitrieren der Benzolsulfonsäure so relativ viel ortho-Derivat gebildet wird, beim umgekehrten Verfahren der Sulfonierung des Nitrobenzols aber überhaupt nichts davon, finden eine gewisse Analogie in der Naphtalinreihe. Es ist eine besonders in der Technik allseitig bekannte Tatsache, daß beim Nitrieren der Naphtalin-α-sulfonsäure die Nitrogruppe zur Hauptsache in die peri-Stellung tritt unter Bildung der 1,8-Nitrosulfonsäure, daß dann aber umgekehrt beim Sulfonieren des α-Nitronaphtalins auch nicht die geringste Bildung des 1,8-Derivates bis jetzt wahrgenommen werden konnte, sondern daß dabei fast ausschließlich stets das 1,5-Derivat erhalten wurde neben geringen Mengen von anderen Isomeren.

Es scheint mir hier eine — in weniger bestimmter Form früher[1]) schon vermutete — Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, wonach eine eintretende Nitrogruppe von sich aus[2]), d. h. infolge einer Art „Selbstorientierung", das Bestreben haben würde, in möglichste Nähe eines bereits vorhandenen Substituenten zu treten, nämlich in seine ortho-Stellung bzw. bei mehrkernigen Systemen auch in die damit verwandte peri-Stellung.[3]) Jedenfalls dürfte dies in erster Linie einem sog. meta-orientierenden Substituenten gegenüber zutreffend sein.

Eine Sulfoxylgruppe dagegen würde in solch benachbarte Stellungen jetzt umgekehrt nur weniger leicht eintreten und sie speziell einem meta-orientierenden Substituenten gegenüber anscheinend überhaupt nicht besetzen.

---

[1]) Obige Schrift des Verf. S. 101, 126.

[2]) Sehr mitbestimmend ist hier natürlich aber auch noch der wohl immer starke Einfluß der bereits vorhandenen Substituenten, vom Einflusse der Reaktionsbedingungen auf die Substitution ganz abgesehen.

[3]) Eine ähnliche Neigung zur Selbstorientierung nach ortho dürfte dem Schwefel (Thiodiphenylaminbildung) zuzusprechen sein, sowie nach den schönen Untersuchungen von Dimroth auch dem Quecksilber.

Mit einer derartigen Annahme stehen die bei der Nitrierung wie auch Sulfonierung der Benzolsulfonsäure[1]), der Benzoesäure[2]) und des Nitrobenzols[3]) gemachten Beobachtungen im besten Einklang. Bei der Nitrierung wurde hier außer dem meta-Derivate als zweites Hauptprodukt stets das ortho-Derivat in meist beträchtlicher Menge erhalten neben sehr viel weniger des para-Derivates. Bei der Sulfonierung dieser Verbindungen entstand dagegen — soweit wenigstens keine besonders wirkenden Katalysatoren, wie z. B. Quecksilber[4]), zugesetzt worden waren — vom ortho-Derivate anscheinend überhaupt nie etwas[5]), und außer dem meta-Derivate dann nur noch eine kleinere Menge des para-Derivates.

Die so wohl erwiesene Neigung der Nitrogruppe zur Selbstorientierung nach ortho erklärt auch die merkwürdige Tatsache, daß bei der Nitrierung von m-Chlor- und von m-Brombenzoesäure[6]), wie auch von m-Toluylsäure[7]), bei denen der metaorientierende Einfluß der Carboxylgruppe durch das Vorhandensein eines anderen Substituenten ausgeschaltet ist[8]), bisher nur das 6-Nitroderivat neben weniger des 2-Nitroderivats (COOH = 1) erhalten werden konnte. In diesen Fällen würde demnach die Nitrogruppe ausschließlich in ortho-Stellung zum Carboxyl treten, und von dem an sich doch wohl eher zu erwartenden 4-Nitroderivate würde überhaupt nichts entstehen.[9]) Über die entsprechenden Sulfonierungsprodukte der drei Säuren sind leider keine genügenden Feststellungen vorhanden.

---

[1]) Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **29**, 416 (1910).

[2]) Holleman, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 79 (1899); Holdermann, Ber. **39**, 1250 (1906).

[3]) Holleman u. de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 79 (1900).

[4]) Dimroth u. v. Schmädel, Ber. **40**, 2411 (1907).

[5]) Eine direkte Bildung der Naphtalin-1,8-disulfonsäure ist gleichfalls noch nie beobachtet worden.

[6]) Holleman u. de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 188 (1900); **20**, 206 (1901).

[7]) van Scherpenzeel, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 149 (1901).

[8]) Obige Schrift des Verf. S. 17.

[9]) Speziell im Falle der m-Toluylsäure soll allerdings nach neueren Beobachtungen von E. Müller, Ber. **42**, 480 (1909), auch etwas vom 4-Nitroderivate entstehen, aber jedenfalls weniger als selbst vom 2-Nitroderivate.

Nach allem wird es nun weiter nicht mehr so sehr überraschend sein, daß bei der Nitrierung des Toluols wie auch des α-Nitronaphtalins trotz umfassender, besonders in der Technik ausgeführter Versuche niemals weniger als etwa 60% des technisch weniger geschätzten o-Nitrotoluols bzw. 1,8-Dinitronaphtalins erhalten werden konnten, oder daß andererseits dann bei der Weitersulfonierung von m-Sulfanilsäure nicht die 3,4-, sondern nur die 3,6-Disulfonsäure[1]) sich bildet.

Was die im letzteren Falle überhaupt in Betracht kommende Möglichkeit einer direkten Bildung von o-Disulfonsäure noch anbetrifft, so ist eine solche meines Wissens nur ein einziges Mal bis jetzt beobachtet worden. Dressel und Kothe[2]) fanden nämlich als Ausnahmefall der eine solche Möglichkeit für den Naphtalinring ausschließenden sog. Armstrongschen Sulfonierungsregel, daß die β-Naphtylamin- und auch β-Naphtol-7-sulfonsäure beim Weitersulfonieren zum Teil in die 3,6,7-Trisulfonsäure bzw. 1,3,6,7-Tetrasulfonsäure übergeht. Da die 6,7- bzw. 2,3-Stellungen des Naphtalinrings aber gar keine normalen, aromatischen ortho-Stellungen sein können[3]), worauf wohl Bamberger[4]) zuerst aufmerksam gemacht hat, so dürfte auch die Bildung dieser 6,7-Disulfonsäuren in keinem eigentlichen Gegensatze zu dem Gesagten stehen.

Die Gegenüberstellung von Tatsachen der „Selbstorientierung" schien mir hier deshalb schon besonders wünschenswert zu sein, weil Holleman[5]) neuerdings, ohne Berücksichtigung eines bereits erfolgten Hinweises von meiner Seite[6]), die Richtigkeit der von ihm früher aufgestellten Regel so sehr wieder betont hat, wonach der von einem in den Benzolring eintretenden Substituenten aufgesuchte Platz ausschließlich von den bereits vorhandenen Substituenten abhängig sein würde, ohne daß dabei der Natur des eintretenden Substituenten irgend welcher Einfluß zukäme.

---

[1]) G. Schultz, Ber. **39**, 3345 (1906).
[2]) Ber. **27**, 1193 (1894).
[3]) Obige Schrift des Verf. S. 132.
[4]) Ann. Chem. **257**, 32 (1890).
[5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**, 267 (1912).
[6]) Dies. Journ. [2] **82**, 469 (1910).

Experimentelles.

Löslichkeitszahlen[1]) der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren und einiger Salze von ihnen.

	Freie Säure	Ba	Sr	Ca	Pb	Mg
m-Nitrobenzolsulfonsäure	∞	1,015	1,025	1,045	1,030	1,045
p-Nitrobenzolsulfonsäure	∞	1,020	1,045	1,155	1,055	1,070
o-Nitrobenzolsulfonsäure	∞	1,310	1,380	∞	∞	1,190

	Zn	Al	Cu	K	Na	NH_4
m-Nitrobenzolsulfonsäure	1,080	1,300(?)	1,270	1,010	1,115	1,055
p-Nitrobenzolsulfonsäure	1,090	∞	1,160	1,015	1,085	1,025
o-Nitrobenzolsulfonsäure	1,310	∞	∞	1,030	1,200	1,180

Löslichkeitszahl ∞ = jedenfalls höher als 1,300, was durchschnittlich einer schon mindestens 50prozent. Lösung entspricht.

Über die Farbe der Salze würde zuerst zu sagen sein, daß sie — von den blauen Kupfersalzen abgesehen — durchweg zwischen einem leichten Gelb und Weiß liegt und daß die ortho-Salze im allgemeinen mehr nach Gelb hin, die meta-Salze nach Weiß hinneigen, wie es auch zu erwarten stand.

Bemerkenswert ist sodann, daß die Magnesium- und Zinksalze der einzelnen Säuren, die sämtlich einen nur schwachen Gelbstich besitzen, sich je zum Verwechseln ähnlich sehen:

meta-Salze: Große, derbe, seitlich meist zugespitzte, flache Nadeln.

para-Salze: Derbe Krusten aus dünnen, übereinander geschichteten Tafeln.

ortho-Salze: Glänzende, flache Nädelchen.

---

[1]) Die Löslichkeitszahl ist das spez. Gewicht der kalt gesättigten, wäßrigen Lösung des betreffenden reinen Salzes bzw. der Säure. Bestimmt wurde es bei jeweiliger Zimmertemperatur nach mindestens 12stündigem Krystallisierenlassen einer übersättigten Lösung, und dürfte, bei nicht zu großer Löslichkeit wenigstens, erst in der dritten Dezimale ungenau werden.

Die Zinksalze sind durchweg leichter löslich als die entsprechenden Magnesiumsalze, und andererseits sind die ortho-Salze dann am leichtesten und die meta-Salze am schwersten löslich.

Dieser letztere Unterschied gilt fast durchweg auch für die sämtlichen übrigen Salze, doch gibt es hier einige Ausnahmen: Bei den Kupfer-, Natrium- und Ammoniumsalzen ist jeweils das Salz der para-Säure am schwersten löslich.

Besonders charakteristisch und wichtig für die Trennung sind:

Baryumsalze.

meta: Sehr kleine blättrige, zu derben, trüben Büscheln vereinigte, eben gelbliche Nädelchen.

para: Feine, meist zu größeren trüben Tafeln sich zusammenschichtende, glimmerige, mattgelbe Blättchen.

ortho: Kleine, zu harten Krusten verwachsene, kugelige Konglomerate von ziemlich gelber Farbe.

Calciumsalze.

meta: Dünne, konzentrisch verwachsene Blätter von fast rein weißer Farbe. Das Salz hat 2 Mol. Krystallwasser.

0,3690 g gaben 0,1050 g $CaSO_4$.
1,2880 g gaben 0,0964 g H_2O (8 Std. bei 90°—100°.

$[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$.	Ber.	Ca	8,34	H_2O	7,50 %
	Gef.	Ca	8,38	H_2O	7,51 „ .

para: flache, oft ziemlich große, annähernd weiße Nadeln, die sehr leicht verwittern.

Ammoniumsalze.

meta: lange, feine, flache Nadeln von schneeweißer Farbe.

para: dünne Blätter, die meist zu sehr charakteristischen derben Tafeln und Prismen mit kaum sichtbarem Gelbstich sich zusammenschichten. Das Salz hat kein Krystallwasser (Gewichtskonstanz bis 160°).

4,1558 g gaben 0,3228 g NH_3.[1])

$C_6H_4(NO_2)SO_3NH_4$. Ber. NH_3 7,74 Gef. 7,77 %.

[1]) Bestimmt durch Abdestillieren mit Natronlauge in vorgelegte n-Schwefelsäure. Hierbei trat zwar eine allmähliche Zersetzung der Nitrosäure unter weiterer Bildung von Ammoniak ein. Diese letztere war

ortho: feine, verfilzte, blätterige Nädelchen mit schwachem Gelbstich.

Kaliumsalze.

meta: lange, dünne, flache Nadeln von schneeweißer Farbe ohne Krystallwasser (Gewichtskonstanz bis 160°).

0,3966 g gaben 0,1428 g K_2SO_4.

$C_6H_4(NO_2)SO_3K$. Ber. K 16,21 Gef. 16,16 %.

para: große, tafelige, parallel verwachsene Prismen mit deutlichem Gelbstich. Das Salz hat 1 Mol. Krystallwasser.

0,3358 g gaben 0,1112 g K_2SO_4.

1,5418 g gaben 0,1076 g H_2O (6 Std. bei 110°—120°).

$C_6H_4(NO_2)SO_3K + 1H_2O$. Ber. K 15,08 H_2O 6,95 %
Gef. K 14,86 H_2O 6,98 „.

ortho: feine, kugelig vereinigte, mattgelbe Nädelchen ohne Krystallwasser (Gewichtskonstanz bis 160°).

0,3700 g gaben 0,1326 g K_2SO_4.

$C_6H_4(NO_2)SO_3K$. Ber. K 16,21 Gef. 16,08 %.

Diese Kaliumsalze haben alle die Eigenschaft, bei hoher Temperatur, anfänglich ohne Zersetzung, zu schmelzen, was bei sulfonsauren Salzen bekanntlich nicht häufig anzutreffen ist.

Die Trennung der Nitrobenzolsulfonsäuren über geeignete Salze.

Sie gelingt nicht sehr leicht. Wie aus dem Vergleich der Löslichkeitszahlen zu ersehen ist, stehen sich in der Löslichkeit einerseits meist die meta- und die para-Salze sehr nahe, während andererseits die ortho-Salze — vom Kaliumsalz abgesehen — sehr viel leichter löslich sind. Die größten Unterschiede hierin weisen die Baryumsalze auf, so daß sie in erster Linie zur Abtrennung der ortho-Säure geeignet erscheinen. Leider krystallisiert hierbei aber das an sich sehr leicht lösliche ortho-Salz teilweise schon gleich von Anfang an mit den beiden anderen Salzen aus, so daß diese letzteren nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren von ihm zu trennen sind. Da

---

aber sehr gering und betrug bei erneuter alkalischer Destillation des Rückstandes nur 0,35 %. Es entstand hierbei ein Körper, der in orangefarbenen, derben, flachen Nädelchen der Löslichkeitszahl 1,010 zu erhalten war, und eine rötlich-violette Eisenchloridreaktion gab (Nitrophenolsulfonsaures Salz?).

auch die als nächst günstig hierfür in Betracht kommenden Strontium- und Bleisalze dasselbe unangenehme Verhalten zeigen, so mußte ich mich der mühsamen Operation der Trennung der Baryumsalze durch wiederholtes Umkrystallisieren schließlich doch unterziehen.

Zur definitiven Abscheidung der einzelnen Säuren in festem Zustande eignen sich am besten:

meta-Säure = Calciumsalz,
para-Säure = Ammoniumsalz,
ortho-Säure = Kaliumsalz.

Der genaue von mir eingeschlagene Trennungsweg gliederte sich in folgende Phasen:

A. Eindampfen in Form der Calciumsalze und krystallisieren lassen. Das bei höherem ortho- und para-Gehalt in nicht sehr angenehmer, caseinartiger Form dabei herauskommende meta-Salz wird direkt auf der Nutsche (auf Tuch!) vorsichtig bis zum spez. Gew. von nicht über 1,070 des Ablaufes gewaschen. Die Mutterlauge wird dann nochmals in derselben Weise zur Krystallisation gebracht und alles so oft wiederholt, bis das Salz beim Waschen fast vollständig wieder in Lösung geht. Dies ist der Fall, wenn die Mutterlauge das spez. Gew. von mindestens 1,200 erreicht hat.

Das so erhaltene meta-Calciumsalz enthält — soweit es nicht sofort in schönen, wohlausgebildeten Blättern herausgekommen war — nach verschiedenen Versuchen noch etwa 3—4% seines Gewichts an Isomeren, und diese letzteren anscheinend in demselben Verhältnisse, in dem sie in der wohl nicht ganz weggewaschenen Mutterlauge steckten.

B. Umwandlung der Calciummutterlauge von A in eine Lösung der Baryumsalze, am besten durch Versetzen mit genügender Schwefelsäure in 50prozent. Alkohol, Abtrennen des Gipses und Neutralisieren mit Baryumcarbonat. Die durch Eindampfen der Lösung erhaltenen Fraktionen des meta- und para-Baryumsalzes werden zur Entfernung des mitkrystallisierten ortho-Salzes im Sinne des Gegenstromes so oft umkrystallisiert (die folgende Fraktion wird jeweils in der Mutterlauge der vorhergehenden umkrystallisiert!), bis das spez. Gew. ihrer Mutterlauge schließlich nicht mehr als 1,070 beträgt. Man trennt so a) in eine Mutterlauge von mindestens

1,320 spez. Gewicht, die die ortho-Säure enthält, b) in das feste [m + p]-Salzgemisch, das nach der entsprechenden Umkrystallisation noch etwa 1—2% seines Gewichtes ortho-Salz enthält, d. h. nicht mehr als 0,5% des überhaupt vorhanden gewesenen Isomerengemenges.

C. Das feste [m + p]-Baryumsalz von B. b) wird mit Schwefelsäure und Kalkmilch ins Calciumsalz zurückverwandelt, worauf nach A. noch eine weitere Menge meta-Calciumsalz abzutrennen ist.

D. Die Calciummutterlauge von C. wird in 50prozent. Alkohol mit genügend viel Schwefelsäure versetzt, worauf nach Trennung vom Gips der Schwefelsäureüberschuß mit Baryumcarbonat eben weggenommen wird. Nach Neutralisieren mit Ammoniak wird durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle hiervon werden vorsichtig bis nicht über 1,050 des Ablaufs gewaschen und dann aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Hat die Mutterlauge jetzt ein spez. Gew. von jedenfalls unterhalb 1,050, so liegt reines para-Ammoniumsalz vor. Man erhält hier meistens schon in der ersten Fraktion fast alles direkt abtrennbare para-Salz.

E. Die bei D. resultierende Ammoniummutterlauge liefert nach Kochen mit Kalkmilch nochmals eine Fraktion meta-Calciumsalz nach A., und weiter noch eine solche von para-Ammoniumsalz nach D.

Die hiervon schließlich übrig bleibende Mutterlauge enthält ein Gemenge von etwa 80% meta-Salz und 20% para-Salz, und außerdem steckt darin die im [m + p]-Baryumsalz von B. b) noch vorhanden gewesene ortho-Säure. Diese Mutterlauge wurde jeweils zur Trockne verdampft, worauf das erhaltene Gewicht im Sinne des Verhältnisses 80:20 als meta-Calciumsalz bzw. para-Ammoniumsalz angesprochen wurde.

F. Die ortho-Baryumsalzmutterlauge von B. a) wird nach dem Umsetzen mit Kaliumcarbonat zur Krystallisation gebracht. Das abgeschiedene ortho-Kaliumsalz wird vorsichtig bis zum spez. Gew. 1,040 des Ablaufs gewaschen, und ist dann sofort fast vollkommen rein.

Gute Fraktionen sind hierbei bis etwa zum spez. Gew. 1,180 der letzten Mutterlauge zu erhalten.

Versuchsanordnungen zur Herstellung der Nitrobenzolsulfonsäuren.

I = Sulfonieren von Nitrobenzol.

315 g Nitrobenzol (= 200 g Benzol) und 350 g Schwefelsäuremonohydrat (100 prozent.) wurden bei 20°—30° gemischt, worauf bei derselben Temperatur noch 350 g 70 prozent. Oleum (= 20% SO_3-Überschuß) zugesetzt wurden. Unter kräftigem Rühren wurde nun von 2 zu 2 Stunden um je 10° höher gegangen, bis bei 60°—70° die Sulfonierung beendet war, was daran zu erkennen war, daß eine Probe beim Verdünnen mit Wasser klar blieb.

Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser schieden sich allmählich 3 g eines Produktes in feinen Nädelchen ab, das vermutlich als ein Sulfon anzusprechen war.

II bis VI = Nitrieren von Benzolsulfonsäure.

Zuerst wurden jeweils 200 g Benzol mit 500 g (2 Mol.) Schwefelsäuremonohydrat (= 100 prozent.) unter gutem Rühren 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler auf 90°—100° erhitzt, bis eine Probe beim Verdünnen mit dem vierfachen Volum Wasser klar blieb. Das Benzol war jetzt bis auf nur sehr geringe Anteile sulfoniert unter ausschließlicher[1]) Bildung der Monosulfonsäure.

Dieses Sulfonierungsgemenge wurde direkt jetzt bei wechselnder Temperatur und — bei Versuch II und VI — auch bei Anwesenheit von anderen Schwefelsäuremengen mit 202 g (1 Mol.) 80 prozent. Salpetersäure unter kräftigem Rühren langsam versetzt. Die Reaktion setzte in allen Fällen sofort ein. Nach beendigtem Zulauf wurde stets noch eine Stunde lang weiter gerührt, und zwar, wo dies nicht anders vermerkt ist, bei derselben Temperatur, bei der auch der Zusatz der Salpetersäure erfolgt war.

II = Nitrierung bei 20°—30°, aber unter vorherigem Zusatz von weiteren 750 g (3 Mol.) konz. Schwefelsäure.

III = Nitrierung ebenfalls bei 20°—30°, aber ohne weiteren Zusatz von Schwefelsäure. Am Schluß 50°—60°.

IV = Nitrierung bei 30°—40°, am Schluß 40°—50°.

[1]) Dies soll in einer späteren Publikation näher dargelegt werden.

V = Nitrierung bei 90°—100°.

VI = Nitrierung bei 150°—160°. Hierbei wurden insgesamt nur 450 g Monohydrat (statt 500 g) genommen, um dadurch die mit Steigerung der Temperatur stark einsetzende Neigung zur Sulfonbildung zurückzudrängen. Die Sulfonierung mußte hierbei bei 150°—160° erst zu Ende geführt werden. Der Versuch ließ sich trotz der hohen Temperatur anscheinend sehr gefahrlos ausführen. Jedenfalls traten dabei aber schon Zersetzungen ein, wie überhaupt die Ausbeute an Nitrosäuren hier relativ am kleinsten war.

Auch beim Eingießen dieser sämtlichen Versuche in Wasser schieden sich kleinere Mengen eines zu vermutenden Sulfons ab, und zwar verhältnismäßig am meisten bei VI.

Die bei der Trennung des nach diesen Versuchen entstandenen Isomerengemenges erhaltenen festen Salze der Trennungsphasen A., D. und F. wurden jeweils auf dem Wasserbade getrocknet, bis schließlich innerhalb von zwei Stunden keine nennenswerte Gewichtsabnahme mehr zu konstatieren war. Die so bestimmten Gewichte finden sich in der folgenden Tabelle.

Versuche	m-Ca-Salz [1] (A.)	o-K-Salz (F.)	p-NH_4-Salz [1] (D.)	Restgemenge	
				Ba	K
I	565 + 9	0	6,5 + 2,5	0	0
II	391 + 14	123	31 + 4	6	11
III	314 + 20	150	47 + 5	7	45
IV	314 + 16	147	45 + 4	5	47
V	297 + 21	166	60 + 5	8	40
VI	207 + 30	169	61 + 8	12	41

Die in der Tabelle vermerkten Restgemenge, die bei der weiteren Berechnung ohne Berücksichtigung geblieben sind, sind folgender Herkunft:

Baryumsalzreste: Die bei der Trennungsphase B. zwischen dem festen [m + p]-Salze und der ortho-Mutterlauge übrig gebliebenen Anteile. Der hierin steckende ortho-Gehalt

[1]) Die mit + hier beigefügten kleineren Mengen sind die durch rechnerische Aufteilung erhaltenen Anteile des Ammoniumsalzrestes von E.

dürfte demjenigen des ursprünglich vorhanden gewesenen Isomerengemenges nahekommen, und so konnten die geringen Mengen dieser Reste bei der folgenden Berechnung ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Kaliumsalzreste: Rückstand vom Eindampfen der letzten Mutterlauge von F. Es stecken darin noch einige wenige Prozente der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren, und zwar vermutlich relativ mehr ortho- und para-Säure, als meta-Säure. Zur Hauptsache befindet sich darin aber die manchmal nicht unbedeutende Menge unveränderter Benzolsulfonsäure, sowie Kaliumnitrat und weiter noch kleinere Mengen von Nebenprodukten, die jedenfalls keine Sulfonsäuren sind.

In der nun folgenden weiteren Tabelle finden sich die aus den obigen Salzmengen berechneten Prozente an direkt abgeschiedenen isomeren Säuren, sowie die Umrechnung derselben auf 100% Gesamtausbeute.

Das meta-Calciumsalz wurde hierbei nur mit 1 Mol. (statt 2) Krystallwasser in die Rechnung einbezogen, weil dies, wie ein entsprechender Trocknungsversuch mit reinem, feuchtem Salze ergeben hat, den Tatsachen am meisten zu entsprechen schien.

Die beiden anderen zur Trennung benutzten Salze sind krystallwasserfrei.

		I [1])	II	III	IV	V	VI
Prozente an direkt abgeschiedenen isomeren Säuren	meta-Säure	96,7	68,3	56,4	55,7	53,6	40
	ortho-Säure	0	19,9	24,3	23,8	26,9	27,4
	para-Säure	1,6	6,2	9,2	8,7	11,5	12,2
	Zusammen	98,3	94,4	89,9	88,2	92,0	79,6
Umrechnung auf 100% Gesamtausbeute	meta-Säure	98,4	72,4	62,8	63,2	58,2	50,3
	ortho-Säure	0	21,1	27	27	29,3	34,4
	para-Säure	1,6	6,5	10,2	9,8	12,5	15,3
	Zusammen	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

[1]) Da aus dem meta-Calciumsalze dieses Versuches durch abermaliges Umkrystallisieren schätzungsweise nur noch 1,5 g para-Salz = 0,3% zu erhalten waren, so ist bei der Sulfonierung von Nitrobenzol hier jedenfalls nicht mehr als 2% para-Säure gebildet worden.

Die hier gefundenen Prozente an direkt abgeschiedenen isomeren Säuren dürften durchweg etwas zu niedrig sein, schon weil die Baryum- und Kaliumsalzrestgemenge nicht in die Rechnung mit einbezogen worden sind. Dazu würden dann auch noch die bei der Trennung der Gemenge nie ganz zu vermeiden gewesenen Verluste einzurechnen sein.

Weiterhin dürfte sodann unter Berücksichtigung des bei den Trennungsphasen A. und B., und beim Kaliumsalzrestgemenge Gesagten anzunehmen sein, daß — abgesehen von I — durchweg vielleicht 2—3% mehr ortho-Säure und 1% mehr para-Säure im Gemenge vorhanden waren, als die Berechnung ergeben hat.

Daß im übrigen bei einer so langwierigen Trennung auch sonst noch grobe Fehler sich einschleichen können, verhehle ich mir keineswegs. Trotz allem glaube ich aber mit ziemlicher Bestimmtheit folgende Schlüsse aus den gewonnenen Resultaten ableiten zu dürfen:

1. Beim Sulfonieren von Nitrobenzol (I) entstehen neben der meta-Säure nur noch etwa 2% para-Säure und keine ortho-Säure. Jedenfalls war hier in dem letzten 0,1% der Baryumsalzmutterlauge von B., in dem die ortho-Säure hätte stecken müssen, noch immer nichts von ihr zu erkennen.

2. Beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure in Schwefelsäure (II bis VI) wird neben der meta-Säure als zweites Hauptprodukt die ortho-Säure in ziemlich beträchtlichen Mengen gebildet und nur sehr viel weniger para-Säure. Die meta-Substitution wird hier zurückgedrängt sowohl durch Verwendung von weniger Schwefelsäure (II, III, IV), wie auch andererseits durch höhere Temperatur (V, VI). In beiden Fällen scheint an Stelle dessen stets mehr para-Säure gebildet zu werden, als es dem vorher vorhanden gewesenen Verhältnisse zwischen ortho- und para-Säure entsprechen würde.

Säurechloride und -amide der isomeren Nitrobenzolsulfonsäuren.

Verwendet wurde hierzu im Falle der ortho- und meta-Säure das Kaliumsalz, im Falle der para-Säure das Ammoniumsalz, die alle drei krystallwasserfrei sind. Die Herstellung der Chloride geschah durch Erhitzen auf dem Wasserbade

einer Mischung von 20 g des reinen nitrobenzolsulfonsauren Salzes mit 30 g Phosphorpentachlorid.

Beim ortho-Salz trat die unter Verflüssigung vor sich gehende Reaktion schon innerhalb von 2—3 Minuten sehr heftig ein, so daß man, um das starke Absieden des sich bildenden Oxychlorids zu mäßigen, kühlen mußte. Es entstanden hierbei stets große Mengen braunroter Schmieren.

Das para-Salz kam ebenfalls rasch zur Reaktion. Das Gemenge gelangte hierbei aber nur anfangs ganz leicht ins Sieden und nahm auch keine Dunkelfärbung an. Nach 10 Minuten schien die Umsetzung beendigt zu sein.

Beim meta-Salze trat erst nach einer Stunde langsame Verflüssigung ein.

Erhitzt wurde im Falle der ortho-Säure $^1/_2$ Stunde lang, im Falle der beiden anderen Säuren 3 Stunden lang. Hierauf wurde das Reaktionsgemenge zur Zersetzung der Phosphorchloride unter guter Kühlung mit nicht zu wenig Wasser kräftig durchschüttelt und dann das Chlorid mit Äther aufgenommen, welch letzterer nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert wurde.

Das para- und das meta-Chlorid wurden so sofort fast farblos und anscheinend quantitativ erhalten, während das tief braunrote ortho-Chlorid mindestens zur Hälfte aus schmierigen Zersetzungsprodukten bestand.

Zur Reinigung wurde aus Ligroin — am besten ohne Tierkohle — umkrystallisiert, wodurch auch das ortho-Chlorid sehr rasch farblos wurde. In einer Reihe anderer, von mir noch versuchter organischer Lösungsmittel waren die Chloride durchweg außerordentlich leicht löslich.

Die Amide der Nitrobenzolsulfonsäuren waren leicht zu gewinnen durch Übergießen der fein gepulverten Chloride mit konzentriertem Ammoniak und gelindes Erwärmen. Umkrystallisiert wurden sie aus 50 prozent. Alkohol.

ortho-Chlorid: Kurze, derbe Säulchen. Schmp. 68°—69°.

para-Chlorid: Ziemlich große, flache Nadeln. Schmp. 80°.

meta-Chlorid: Flache, krustig verwachsene Nädelchen. Schmp. 63°—64°.

ortho-Amid: Feine, wollige Nädelchen. Schmp. 193°.

para-Amid: Kleine, flache, zu trüben Schuppen vereinigte Prismen. Schmp. 179°—180°.

meta-Amid: Feine, zu flachen Büscheln verwachsene Nädelchen. Schmp. 167°—168°.

Die Farbe dieser sämtlichen Chloride und Amide war weiß mit allenfalls vorhandenem sehr geringem Gelbstich. Ich kann somit die speziell von Ekbom (a. a. O.) stammende Angabe nicht ganz bestätigen, daß das Chlorid wie auch das Amid der p-Nitrobenzolsulfonsäure hellgelb seien.

Basel, Universitätslaboratorium.

Über den Bau der magnesium-organischen Komplexe und den Mechanismus ihrer Bildung;

von

W. Tschelinzeff.

[Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der k. Universität zu Moskau.]

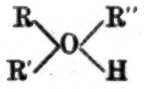
In der Nr. 13—14 dieses Journals[1]) erschien eine schon früher im „Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft“[2]) mitgeteilte Abhandlung von G. Stadnikoff, die sich auf die Frage von dem Bau der magnesiumorganischen Verbindungen und den Mechanismus ihrer Bildung bezieht. Die Stellen dieser Abhandlung, welche meine Arbeiten und Gedanken über diese Frage berühren, sind nun so weit von der Wirklichkeit entfernt, daß ich genötigt bin, einige Bemerkungen über diese Fragen zu machen. Dieses scheint mir um so notwendiger, als meiner Ansicht nach dem Verfasser nicht allein die Klarheit über die von ihm berührten Gebiete abgeht, sondern auch, weil er durch seine eigenen Versuche keine Klarheit erreicht.

I. Aus der Zersetzung der Ätherate der individuellen magnesium-organischen Verbindungen mit Benzhydrylpropyl- und Benzhydrylbutyläthern mittels Wasser, die Tetraphenyl-

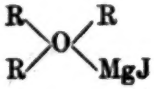
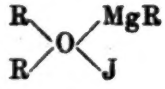
[1]) Dies. Journ. 88, 1 (1913).

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 44, 1219 (1912).

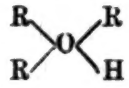
äthan und Diphenylbutan ergeben, schließt G. Stadnikoff kategorisch, daß diese letzten Produkte nur aus Verbindungen des Typus



durch Zersetzung nach allen denkbaren Richtungen erhalten werden können, und deshalb müsse den magnesium-organischen Oxoniumkomplexen mit den Äthern zweifellos die Strukturformel im Sinne der Formel von Grignard zugeschrieben werden, im Gegensatz zu den Formeln, die ich in meinen Arbeiten bestätigte, d. h. die Formeln von A. v. Baeyer,

 (Grignard),  (v. Baeyer),

denn nur von den Grignardschen Formeln ausgehend, könne man durch Zersetzung mittels Wasser zu den Verbindungen gemäß des oben erwähnten Schemas



gelangen.

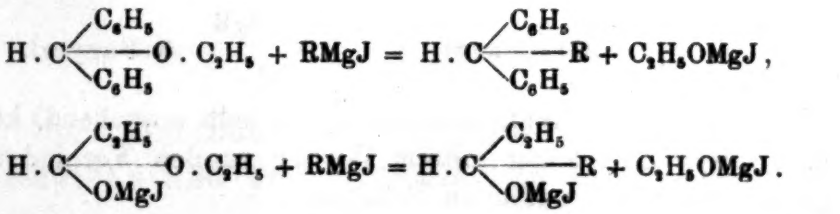
Der Verfasser behauptet, daß dieser Schluß durch Versuche über die Wirkung des Wassers auf die Komplexe „in schönster Weise bestätigt wird". Wenn er aber etwas aufmerksamer zu den Experimenten mit den aromatischen Äthern Stellung genommen hätte, so würde er gesehen haben, daß die oben erwähnten Arylkohlenwasserstoffe, wie in meiner unlängst im Journ. der russ. phys.-chem. Ges.[1]) erschienenen Arbeit angegeben ist, schon vor der Wirkung des Wassers auf die magnesium-organischen Verbindungen entstehen, wobei sich diese Bildung durch die beiden folgenden Gleichungen von Erlenmeyer jun. erklären läßt.

I. $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_3H_7 + JMg\,C_3H_7$
$= (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_3H_7 + C_3H_7 \cdot O \cdot MgJ,$

II. $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_3H_7 + JMg\,C_3H_7$
$(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_3H_7 + JMg\,C_3H_7$
$= \begin{matrix}(C_6H_5)_2CH \\ | \\ (C_6H_5)_2CH\end{matrix} + 2\,C_3H_7OMgJ + \begin{matrix}C_3H_7 \\ | \\ C_3H_7\end{matrix},$

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 45, 289 (1913).

woraus zu ersehen ist, daß die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe in keiner Beziehung zu der Frage über die Struktur der magnesium-organischen Oxoniumkomplexe steht. Dasselbe wird in der gleichen Abhandlung durch die thermischen Effekte der Wirkung von individuellen magnesium-organischen Verbindungen auf die aromatischen Äther bestätigt. Eine solche Beziehung der aromatischen Äther zu den magnesium-organischen Verbindungen erinnert in gewissem Maße an die Beziehung derselben Verbindungen zu den Estern in dem zweiten Stadium ihrer Wirkung, was man aus der folgenden Zusammenstellung ersehen kann:



Bis jetzt hat niemand versucht, aus dieser Reaktion mit den Estern einen Schluß auf die Struktur der magnesium-organischen Komplexe zu ziehen, weil diese Fragen gar keinen logischen Zusammenhang haben.

II. Seinen Versuchen eine solche willkürliche Erklärung gebend, sagt Herr Stadnikoff, daß „der Äther bei der Grignardschen Reaktion kein Katalysator ist“. Da aber seine Erklärung sich nicht als richtig erwiesen hat, so wird selbstverständlich auch seine Schlußfolgerung aufgehoben. Als Beweis für die katalytische Rolle des Äthers bei der Bildung der magnesium-organischen Verbindungen führe ich an, daß man bei Experimenten in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol und Benzin, schon bei Vorhandensein einer kleinen Menge Äther verhältnismäßig große Quantitäten magnesium-organische Verbindungen bekommt, wie man aus der Messung der Gase ersieht, die durch Zersetzung mittels Wasser aus den auf solche Weise erhaltenen einfachsten magnesium-organischen Verbindungen entstehen. Ungläubig diesen Versuchen gegenüber, wiederholt Herr Stadnikoff dieselben und gelangt zu Resultaten, welche seine oben erwähnte Schlußfolgerung vollständig aufheben und ihn nur deshalb nicht zu einem richtigen Schluß führen, weil er einen Fehler in seinen Berechnungen übersieht.

In der Tat, seine drei Versuche, welche er in Xylol bei Überschuß von Magnesium, Propyljodid und kleinen Mengen Äther durchführt, zeigen, daß unter diesen Bedingungen soviel magnesium-organische Verbindungen entstehen, daß bei Zersetzung mit Wasser folgende Volume Gas (bei 0° und 760 mm) entwickelt wurden:

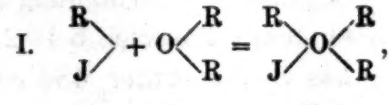
bei Vorhandensein von:

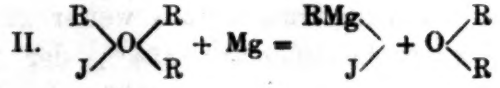
2,15 g $(C_2H_5)_2O$ 763 ccm Gas;
3,18 g $(C_2H_5)_2O$ 1131 ccm Gas;
3,08 g $(C_2H_5)_2O$ 1013 ccm Gas.

Wenn wir annehmen, daß bei der Bildung eines Komplexes jedes Mol. der magnesium-organischen Verbindung 2 Mol. Äther verlangt, so müßten nach der Theorie bei 2,15 g Äther 325 ccm Gas entstehen, aus 3,18 g Äther 480 ccm Gas und aus 3,08 g Äther 465 ccm Gas, woraus weiter zu ersehen ist, daß im ersten Versuche ungefähr 234% der Theorie, im zweiten Versuche 236%, im dritten 218% der Theorie gebildet werden, d. h. 2—$2^1/_2$ mal so viel, wie es die Theorie verlangt. Außerdem hängen diese Mengen auch von der Zeit der Wirkung ab, worüber Herr Stadnikoff sich mit einer gewissen Unbestimmtheit äußert. Noch anschaulicher erscheint bei dieser Reaktion die katalytische Rolle der tertiären Amine, wovon bereits Spuren genügen, um große Quantitäten von magnesium-organischen Verbindungen zu bilden. Diese Quantitäten sind mehrmals zehn- und hundertfach größer, als die Quantitäten der genommenen tertiären Basen, welche sich vollständig analog den Äthern verhalten und auch wie die Äther mit den individuellen magnesium-organischen Verbindungen Komplexe bilden können. Nach alledem ist die Schlußfolgerung, daß seine „Versuche unzweifelhaft zeigen, daß der Äthyläther bei der Grignardschen Reaktion nicht als Katalysator wirkt", ein Mißverständnis. Weiter kann man mit Entschiedenheit bestätigen, daß in allen Schemata von Herrn Stadnikoff, die er teils meinen Arbeiten und teils den Arbeiten von V. Grignard entnimmt, die Äther und die tertiären Amine zweifellos als Katalysatoren wirken, denn einerseits haben MgJ_2 und $MgCl_2$ ohne Äther und tertiäre Amine keine katalytische Wirkung, andererseits bleiben diese Äther- und Aminmoleküle nach der Reaktion ohne jede Veränderung, mit Ausnahme der

Fälle der partiellen Zersetzung in den Nebenreaktionen bei aromatischen Äthern. Folglich, welches Schema wir auch für die Bildungsweise der magnesium-organischen Verbindungen in Anwendung bringen, sei es das von Grignard oder das meinige, in beiden Fällen ist es unmöglich, solange die Tatsache feststeht, daß große Quantitäten von magnesium-organischen Verbindungen bei geringen Quantitäten von Äther und Aminen entstehen, die katalytische Rolle der letzteren in Abrede zu stellen.

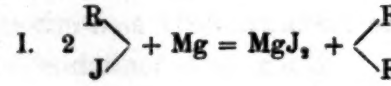
III. Was den Mechanismus der Bildung der magnesium-organischen Verbindungen betrifft, so habe ich ihn durch folgende Gleichungen:

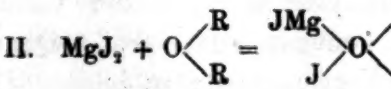


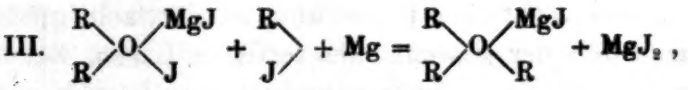


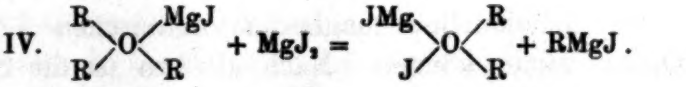
ausgedrückt.

Grignard gibt seine eigene Erklärung in folgenden Gleichungen:

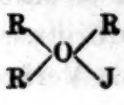








Hier verwirrt Stadnikoff diese zwei Vorstellungen, indem er annimmt, daß in verschiedenen Fällen die Reaktion verschieden verläuft: so verläuft sie im Falle der Anwendung von Chlorid nach seiner Ansicht nicht anders als bei katalytischer Wirkung von $MgCl_2.2(C_2H_5)_2O$ oder $MgJ_2.2(C_2H_5)_2O$, in dem Fall der Verwendung von Jodiden und größeren Überschüssen Äther unter Zwischenbildung von Verbindungen des Typus



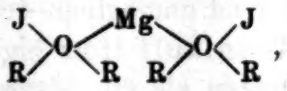
und das wäre gemäß meiner Gleichung, wie der Autor hinzufügt, ganz „ohne Katalysator". Erstens ist es aber schwer anzunehmen, daß eine solche bestimmte Reaktion, wie die Grignardsche, verschiedenartig verläuft, und zweitens liegt auf der Hand, daß wir es mit einem Mißverständnis zu tun haben, wenn behauptet wird, daß die Reaktion bei Vorhandensein von Äther ohne Katalysator verläuft. Noch verwickelter werden die Annahmen des Autors, wenn er hinzufügt, daß auch in Benzollösung, bei Vorhandensein einer kleinen Quantität Äther, vermutlich auch tertiärer Amine, die Reaktion ohne jeden Katalysator verläuft. Es ist merkwürdig, daß der Verfasser mit solchen Mitteln über eine so schwierige Frage, den Mechanismus der Bildung von magnesium-organischen Verbindungen, sich so schroff äußert. Nicht nur, daß dem Autor die experimentellen Beweismittel fehlen, ihm fehlt auch, wie aus dem Angeführten zu ersehen ist, eine bestimmte Ansicht über die vorliegende Frage.

IV. Ungeachtet des Umstandes, daß bei katalytischer Wirkung tertiärer Amine zunächst individuelle magnesium-organische Verbindungen entstehen, die erst nachher in einer besonderen Phase bei nächstfolgender Wirkung der Äther in Ätherkomplexe übergehen können, sieht Hr. Stadnikoff darin keine zwei Phasen. Es ist unmöglich, den Umstand unbeachtet zu lassen, daß Hr. Stadnikoff trotz eigener Versuche, die zu ganz anderen Folgerungen als die, denen der Autor zustrebt, führen, beinahe überall den Prozeß der Bildung der Komplexverbindungen in zwei Stadien teilt: im ersten werden von ihm individuelle magnesium-organische Verbindungen erhalten, im zweiten führt er dieselben in Komplexe mit aromatischen Äthern über.

V. Was die Versuche von Hrn. Stadnikoff betrifft, die er im Dunkeln mit Benzol und einer kleinen Quantität Äther, sowie die Versuche, die er in Dimethylanilin durchführt, so beweisen dieselben nichts für und nichts gegen die katalytische Rolle der Äther und der tertiären Amine. Die Wirkung der Katalysatoren ist überhaupt sehr ungleich: bei einigen Versuchen fängt die Reaktion der Bildung der magnesium-organischen Verbindungen sofort nach Vermischung der Komponenten an, bei anderen auch bei Vorhandensein von großen

Quantitäten Äther, und mit denselben Haloidverbindungen fängt die Reaktion erst nach vorhergegangenem Erhitzen an. Jedenfalls zeigen die wiederholten Versuche, daß sogar die vorhergegangene Einführung von Jod in Benzollösung mit einer kleinen Quantität Äther ohne Erhitzen durchaus nicht den Beginn des Prozesses fördert; im Gegenteil, das Erhitzen ohne Jod und sogar in der Dunkelheit ruft die Reaktion viel schneller hervor. Die Einführung einer Benzollösung von Jod in Dimethylanilin hat ohne Erhitzen auch keinen Einfluß auf den Prozeß. Aus diesem Grunde vermute ich, daß der Mißerfolg solcher Versuche Hrn. Stadnikoffs nicht durch das Fehlen von Jod in Benzol und Dimethylanilin, sondern durch die Temperaturbedingungen bedingt ist; es ist bekannt, daß man durch Abkühlen des Kolbens mit kaltem Wasser die Reaktion zum Stillstand und durch Erwärmen mit Sonnenstrahlen, mit der Hand oder einem Zündhölzchen wieder in Gang bringen kann.

Hr. Stadnikoff hat jedenfalls nichts neues zur Lösung der Frage über die Struktur der magnesium-organischen Komplexe beigetragen, welche, beiläufig gesagt, sich analog den entsprechenden Haloidmagnesiumsalzkomplexen verhalten, die keine andere Struktur haben können als:



nämlich die Struktur des entsprechenden oben erwähnten Schemas von A. v. Baeyer. Stadnikoffs nicht zahlreiche Versuche, vom spekulativen Teil befreit, berechtigten ihn nicht, die Folgerungen zu ziehen, mit denen der Verfasser rechnet; jedenfalls fördern sie uns nicht in der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Bildung von magnesium-organischen Verbindungen.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1914.

Auf dem achten internationalen Kongreß für angewandte Chemie, der in New-York im September 1912 stattfand, wurde beschlossen, den Wunsch auszusprechen, daß die offizielle Atomgewichtstabelle so selten wie möglich Änderungen enthalten möchte. Solche Änderungen sind zuweilen für technische Chemiker unbequem, und der angenommene Beschluß drückte insbesondere den Wunsch aus, daß die Tabelle für 1913 für gerichtliche und kommerzielle Zwecke die offizielle Tabelle bis zum nächsten Kongreß 1915 bleiben solle. Diesem Wunsche kann das Komitee leicht nachkommen, wenigstens der Hauptsache nach, denn belangreiche Änderungen, welche den technischen Chemiker angehen, werden schwerlich eintreten. Und der Text jedes Jahresberichts wird all die Feinheiten der Zahlen mitteilen, welche für theoretische Erörterungen nötig sein könnten. Nur solche Änderungen in der Tabelle, die unbedingt notwendig erscheinen, brauchen während der nächsten zwei Jahre gemacht werden. Und es ist überaus unwahrscheinlich, daß diese die häufig angewendeten Werte ernstlich beeinflussen werden.

Seit der Jahresbericht für 1913 geschrieben wurde, ist eine Anzahl wichtiger Abhandlungen über Atomgewichte veröffentlicht worden, die folgendermaßen zusammengefaßt werden können:

Stickstoff. Scheuer[1]) hat aus Analysen von Stickstofftrioxyd und -tetroxyd und aus den Messungen des Verhältnisses zwischen den Stickstoffoxyden N = 14,008 gefunden als Mittelwert von fünf Bestimmungsreihen. Er maß gleichfalls die Dichten von Ammoniak und Schwefeldioxyd, wobei er Zahlen erhielt, die mit früheren Untersuchungen in Übereinstimmung stehen. Der Wert, den er für Stickstoff erhielt, ist von der abgerundeten Zahl, die in der Tabelle enthalten ist, nur um $^1/_{7000}$ verschieden.

Chlor. Mittels der Synthese von NOCl durch die unmittelbare Verbindung von Stickoxyd und Chlor findet Wourtsel[2])

[1]) Anzeiger d. Wien. Akad. **49**, 36 (1912).

[2]) Compt. rend. **155**, 345 (1913).

Cl = 35,4596, wenn N = 14,008 angenommen wird. Er bestimmte[1]) gleichfalls die Dichte des Nitrosylchlorids und fand das Gewicht eines normalen Liters gleich 2,9919 g. Hieraus leitet er ein Molekulargewicht von 65,456 ab, welches vermutlich zu niedrig ist. Aus dem Verhältnis zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff, das von Baums und Perrot[2]) von neuem gemessen worden ist, fanden die Autoren Cl = 35,463, einen ungewöhnlich hohen Wert. Keine von diesen neuen Bestimmungen berechtigt zu irgendwelchen Änderungen in der angenommenen Zahl für Chlor.

Brom. Durch die direkte Synthese von Bromwasserstoff aus gewogenen Mengen von Wasserstoff und Brom fand Weber[3]) Br = 79,3066, wenn H = 1. Für O = 16 wird der Wert von Brom gleich 79,924. Der angenommene Wert ist von diesem nur um $^1/_{20000}$ verschieden.

Phosphor. Baxter und Moore[4]) finden P = 31,018 aus Analysen des Phosphortrichlorids in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen. Die Zahl ist etwas niedriger als der in der Tabelle enthaltene Wert.

Eisen. Durch Reduktion von Ferrioxyd in Wasserstoff erhielten Baxter und Hoovert[5]) Fe = 55,847.

Cadmium. Das elektrochemische Äquivalent des Cadmiums wurde von Laird und Hulett[6]) bestimmt, welche Cadmium und Silber gleichzeitig durch denselben Strom niederschlugen. Aus den angegebenen Zahlen folgt das Atomgewicht des Cadmiums gleich 112,31; der Wert ist niedrig, aber stimmt mit der früheren Arbeit von Hulett und Perdue über Cadmiumsulfat überein. Die Untersuchung soll mit dem Chlorid fortgesetzt werden.

Tellur. Die vermutete Komplexität des Tellurs ist von neuem durch Dudley und Bowers[7]) mit negativem Ergebnis untersucht worden. Sie versuchten, das Atomgewicht mittels des basischen Nitrats zu bestimmen, fanden das Verfahren aber unbefriedigend. Eine Reihe von Synthesen des Tetrabromids gab Te = 127,479.

Uran. Durch Kalzination von Uranylnitrat, das in Urandioxyd überging, fand Lebeau[8]) U = 238,54. Oechsner de

---

[1]) Compt. rend. 155, 152 (1913).
[2]) Compt. rend. 155, 461 (1913).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1294 (1912).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1644 (1912).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1657 (1912).
[6]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. 22, 385 (1912).
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 875 (1913).
[8]) Compt. rend. 155, 161 (1913).

Coninck[1]) erhielt durch Erhitzen von Uranoxalat wechselnde Ergebnisse, im Mittel U = 238,44.

Scandium. Das Atomgewicht wurde von Meyer und Goldenberg[2]), welche das Sulfatverfahren anwendeten, von neuem bestimmt. Im Mittel wurde Sc = 44,14 erhalten in Übereinstimmung mit dem Tabellenwert. Die höhere Zahl, die von Meyer und Winter erhalten worden war, war durch die Anwesenheit von Thor in dem benutzten Material verursacht worden.

Yttrium. Zwei Bestimmungen des Atomgewichts von Meyer und Wourinen[3]) gaben Yt = 88,6. Es wurde das Sulfatverfahren benutzt. Egan und Balke[4]) fanden in einer vorläufigen Untersuchung über das Verhältnis zwischen Yttriumchlorid und Yttererde Yt = 90,12. Da ihre Untersuchung fortgesetzt wird, so wäre es unzweckmäßig, die bisherigen Ergebnisse als Grund für eine Änderung in der Tabelle zu benutzen. Der niedrigere der beiden erhaltenen Werte scheint der wahrscheinlichere zu sein.

Ruthenium. Vogt[5]) fand durch Reduktion von Ruthendioxyd Ru = 101,63.

Palladium. Bestimmungen des Atomgewichts durch die Analyse des Palladammoniumchlorids sind von Shinn[6]) gemacht worden. Er fand den Mittelwert Pd = 106,709, doch schwanken die einzelnen Bestimmungen in unbefriedigender Weise. Shinn nimmt an, daß das Chlorid weniger beständig ist als bisher angenommen wurde.

Radium. Aus Analysen von Radiumbromid fand Hönigschmid[7]) Ra = 225,97 in Bestätigung seiner früheren Analysen des Chlorids. Die Abweichung zwischen diesem Wert und dem höheren, der von anderen Forschern erhalten wurde, ist noch nicht erklärt. Die Wahrscheinlichkeit liegt zugunsten der Bestimmung von Hönigschmid, aber eine Änderung in der Tabelle kann aufgeschoben werden, bis ein ausgiebigerer Nachweis gebracht worden ist.

Die folgende Tabelle enthält keine Änderungen gegenüber der von 1913.

Gezeichnet

J. W. Clarke. W. Ostwald. P. E. Thorpe. G. Urbain.

---

[1]) Compt. rend. **155**, 1511 (1913).
[2]) Chem. News **106**, 12 (1912).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **80**, 7 (1913).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 365 (1913).
[5]) Sitzungsber. phys.-med. Soc. Erlangen, **43**, 268 (1911).
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1448 (1912).
[7]) Monatsh. d. Chemie **34**, 283 (1912).

Internationale Atomgewichte.

1914.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

40. Über die Mercurierung einiger Naphtalinderivate.

Ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der Valenz;

von

Richard Brieger und **Werner Schulemann.**

Verbindungen, in denen das Quecksilber direkt an Kohlenstoff gebunden ist, sind schon seit langem bekannt. Während von aliphatischen Mercuriverbindungen schon eine größere Reihe dargestellt ist, deren Eigenschaften auch bereits genauer erforscht sind, weist die Zahl der aromatischen Mercuriderivate noch weite Lücken auf. Mercuriverbindungen von Benzolderivaten existieren bereits in großer Zahl, über Mercurinaphtalinverbindungen finden sich jedoch in der Literatur nur spärliche Angaben.

Über die Einführung des Quecksilbers in Naphtalin berichtet Dimroth[1]), in Naphtol Bamberger[2]), in Naphtolmonosulfonsäure ein Patent.[3]) Dimroth erhielt aus einer Schmelze von Naphtalin mit Quecksilberacetat mehrere Naphtalinquecksilberverbindungen, von denen nur eine genauer untersucht und als α-Naphtylquecksilberchlorid erkannt wurde. Bamberger bemerkte bei Gelegenheit von Oxydationsversuchen den Eintritt von Quecksilber in β-Naphtol. Er beschrieb kurz ein β-Naphtolquecksilberacetat und deutete an, daß man aus α-Naphtol ebenfalls ein Quecksilberderivat erhält. Das Patent schließlich gibt an, daß β-Naphtolmonosulfonsäure und Sublimat bei Gegenwart von Alkalicarbonat eine „Quecksilberoxychloridverbindung" der Formel $ClHgC_{10}H_6OSO_3Na$ liefern.

Diese Lücke für die Mercurinaphtaline einigermaßen auszufüllen, war der Zweck unserer Arbeit. Dabei aber beob-

[1]) Ber. 35, 2032. [2]) Ber. 31, 2624.

[3]) Nr. 143726; Chem. Centr. 1903, II, S. 474.

achteten wir viele Eigenschaften solcher Quecksilberverbindungen, die von den bekannten anderer organischer Mercuriderivate abzuweichen schienen. Diese scheinbaren Widersprüche aber veranlaßten uns, unsere Untersuchungen auch auf Mercuriderivate anderer Klassen auszudehnen. Es soll nun im folgenden zunächst ein Überblick über die Literatur gegeben, hierauf entwickelt werden, welche Beziehungen zwischen den früher beschriebenen Tatsachen und unseren Beobachtungen bestehen, und welche allgemeine Gesetzmäßigkeiten sich daraus ergeben.

Kapitel I. Literatur.

Angaben über Verbindungen des Quecksilbers mit organischen Substanzen, in denen das Quecksilber nicht durch die üblichen Quecksilberreagentien nachzuweisen ist, macht schon A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1843. Er stellt ein „Kyanolquecksilberchlorid" (Anilinquecksilberchlorid) dar und sagt von ihm, daß es sich hinsichtlich seiner Konstitution von dem Platindoppelsalz unterscheide, indem die Base „direkt" mit dem Quecksilberchlorid verbunden sei.

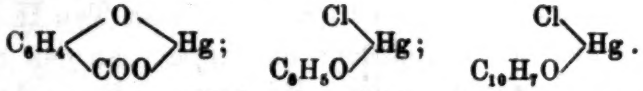
In der späteren Literatur finden sich noch eine Reihe von Einzelbeobachtungen, bis dann vom Jahre 1868 an die Chemie der aromatischen Quecksilberverbindungen durch die Arbeiten von Otto und Dreher[2]) in ein neues Stadium tritt. Durch Reduktion aromatischer Halogenverbindungen mit Natriumamalgam erhalten diese Autoren Quecksilberverbindungen, in denen beide „Valenzen" des Quecksilberatoms direkt an Kohlenstoff gebunden sind, z. B. $H_5C_6—Hg—C_6H_5$ (Mercuridiphenyl). Die Zersetzung von Mercuriverbindungen dieser Art mit Halogenwasserstoff führt zur Darstellung „halborganischer" aromatischer Quecksilberverbindungen, z. B. $C_6H_5—Hg—Cl$ (Phenylmercurichlorid).

In den folgenden Jahren werden in der Literatur eine Reihe aromatischer Quecksilberverbindungen beschrieben, welche dem Typus der halborganischen angehören, und direkt aus der

[1]) Ann. Chem. **47**, 62 (1843).

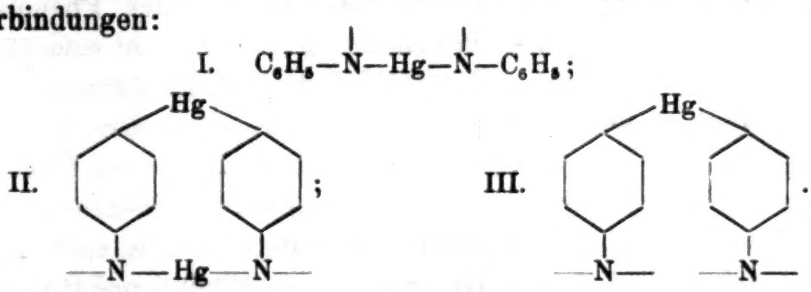
[2]) Ber. **2**, 674 (1869); Ann. Chem. **154**, 93, 171 (1870); Z. f. Chem. **6**, 9, 19, 21; Ber. **2**, 641 (1869); Z. f. Chem. **6**, 23, 25; Ber. **3**, 197 (1870); dies. Journ. [2] **1**, 179; Ann. Chem. **154**, 188, 198 (1870); dies. Journ. [2] **29**, 136 (1884); Ber. **1**, 234 (1868); Ann. Chem. **147**, 164 (1869).

aromatischen Substanz und Quecksilberoxyd oder einem Mercurisalz erhalten werden. Ihre Konstitution wurde aber nicht richtig erkannt. Man faßte sie vielmehr als Quecksilbersalze oder Doppelsalze der aromatischen Körper auf. So beschrieben im Jahre 1888 Lajoux und Grandval[1]) das Quecksilbersalicylat, 1892 und 1894 Desesquelle[2]) das Phenolquecksilber, Naphtolquecksilber usw. als



Eine wesentliche Förderung erfuhr die Chemie der aromatischen Quecksilberverbindungen vom Jahre 1892 an durch die Arbeiten Pescis und seiner Schule.[3])

Im Anschluß an seine Studien über Mercuriammoniakverbindungen untersuchte Pesci zunächst aromatische Amine, dann auch andere aromatische Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Quecksilberoxyd und Quecksilbersalzen. Bei den aromatische Aminen unterschied Pesci drei Typen von Mercuriverbindungen:



[1]) Journ. Pharm. Chim. (5) 5, 39 (1880).

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) 7, 755 (1892); Journ. Pharm. Chim. 5, 29, 227 (1894).

[3]) E. Balestra, Gazz. chim. ital. 22, II, 563 (1892); F. Cerdelli, ebenda 27, I, 18 (1896); O. Garbarini, ebenda 28, II, 132 (1898); G. Montecchi, ebenda 28, II, 434 (1898); L. Pesci, Red. d. Accad. dei Lincei Roma (5) 1, 312 (1892); ebenda (5) 2, 433 (1893); Gazz. chim. ital. 23, II, 521, 529 (1893); ebenda 24, II, 449 (1894); ebenda 25, I, 399; II, 423 (1895); ebenda 26, II, 54 (1896); ebenda 27, I, 567 (1897); ebenda 28, II, 101 (1898); ebenda 29, I, 394 (1899); ebenda 32, II, 277, 297 (1902); ebenda 39, I, 147 (1909); Z. f. anorg. Chem. 17, 276 (1898); ebenda 32, 227 (1902); Rend. d. Accad. dei Lincei Roma (5) 9, I, 255 (1900); ebenda (5) 10, I, 362, 413 (1901); A. Piccinini u. G. Ruspaggiari, Gazz. chim. ital. 22, II, 604 (1892); ebenda 23, II, 534 (1893); ebenda 24, II, 453 457 (1894); P. Pigorini, 24, II, 465 (1894); G. Poncio, ebenda 30, II, 23 (1900); L. Prussia, ebenda 27, I, 14 (1897); ebenda 28, I, 122; II, 129 (1898); G. Ruspaggiari, ebenda 23, II, 544 (1893).

Die Verbindungen vom Typus I entsprechen den Mercuriammoniumverbindungen. Typ II hingegen repräsentiert eine neue Gruppe von aromatischen Mercuriverbindungen. So ist es Pescis unbestreitbares Verdienst, als erster die Theorie aufgestellt zu haben, daß das Quecksilber imstande sei, direkt bei der Behandlung von aromatischen Substanzen mit Mercurisalzen Wasserstoff am Kohlenstoff zu substituieren. Pesci unterscheidet nun bei den Verbindungen vom Typ II zwischen einem „aromatisch gebundenen" und einem „an den Stickstoff gebundenen" Quecksilberatom. Er kam zu dieser Auffassung durch die Beobachtung, daß durch die Einwirkung berechneter Mengen Alkalisulfid auf diese Verbindungen nur das „ammoniakalische" Quecksilber abgespalten wird und Verbindungen vom Typ III zurückbleiben. Die eine Hälfte des Quecksilbers schien daher lockerer gebunden und leichter abspaltbar als die andere.

In seinen letzten Arbeiten beschreibt dann Pesci aromatische Mercuriverbindungen (der Benzoesäure, des Phenols), welche Amingruppen nicht enthalten. Für diese gibt er monomolekulare Formeln an, z. B. $HOHgC_6H_4COOH$ (Oxymercuribenzoesäure), obwohl er auch hier sah, daß unter dem Einfluß der berechneten Menge Natriumsulfid nur die Hälfte des Quecksilbers abgespalten wurde, während Ortho-Mercuridibenzoesäure, $HOOC—C_6H_4—Hg—C_6H_4—COOH$, entstand. Es sind hier wohl bereits die Arbeiten Dimroths von Einfluß auf Pescis Auffassung von der Konstitution der aromatischen Quecksilberverbindungen gewesen.

O. Dimroth[1]) hat für das Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, sowie für einige ihrer Substitutionsprodukte nachgewiesen, daß eine direkte Substitution von Wasserstoff am Kohlenstoffringe durch Quecksilber bei Behandlung der aromatischen Stoffe mit Mercurisalzen möglich sei. Er bewies ferner für die schon oben erwähnten Mercuriverbindungen der Salicylsäure und des Phenols eine entsprechende Konstitution. Nach seinen Untersuchungen kommt den halborganischen Mercuriverbindungen folgende allgemeine Formel zu:

[1]) O. Dimroth, Ber. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); Habilitationsschrift, Tübingen 1900; Ber. **35**, 2032, 2853 (1902); Z. anorg. Chem. **33**, 311 (1903); Pharm. Z. **46**, 352 (1901).

Eine Ausnahme schienen nur die Aminoderivate Pescis zu machen, weshalb sie Dimroth darstellte und bezüglich ihrer Konstitution untersuchte. Es zeigte sich nun, daß auch die aromatischen Mercuriamine sich ebenso wie die übrigen aromatischen Mercuriverbindungen verhielten, daß also auch ihnen die oben angegebene monomolekulare Formel Dimroths zukam. Mithin war die Formulierung Pescis für Typ II zu ersetzen durch die Formel

Die Unterschiede in der Auffassung Pescis und Dimroths erklären sich aus der verschiedenen Deutung des Reaktionsverlaufes zwischen den aromatischen Mercuriverbindungen und Alkalisulfid, Natriumthiosulfat, Jodmethyl usw. Dimroth konnte beweisen, daß den aromatischen Mercuriaminen die monomolekulare Form zukommt, daß sich nicht ein Teil des Quecksilbers, wie Pesci meinte, in einer anderen, lockereren Bindung befindet als der andere Teil. — Um eine bessere Übersicht über diese so verschiedenen Quecksilberverbindungen zu erhalten und sie in Beziehung mit den sonstigen Mercurisalzen und -Verbindungen zu bringen, hat Dimroth[1]) eine Einteilung der Derivate des Quecksilbers gegeben, auf welche wir — ihrer praktischen Brauchbarkeit wegen — hier verweisen.

Durch die Arbeiten Pescis und Dimroths hatte man einen Weg kennen gelernt, der direkt zu halborganischen Quecksilberverbindungen führt, welche nach der Methode von Dreher und Otto früher nur durch Zersetzung ganz organischer Mercuriverbindungen erhalten werden konnten.

---

[1]) Pharm. Z. 46, 352 (1901).

Im Anschluß an Pescis und Dimroths Arbeiten unternahmen besonders Schoeller und Schrauth[1]) ausgedehnte Untersuchungen in medizinisch-chemischer Richtung. In ihren chemischen Arbeiten finden sich technische Verbesserungen bekannter aromatischer Mercuriverbindungen (lösliches Mercurisalicylat usw. usw.) und erweiternde Versuche in der Chemie der von Pesci bzw. Dimroth schon dargestellten Verbindungen der Mercuribenzoesäure und Mercuritoluidine, sowie der von E. Biilmann[2]) und von Emil Fischer[3]) dargestellten Mercuriderivate ungesättigter Carbonsäuren bzw. Ester. Neue Mercuriderivate wurden besonders in der Reihe der α-Anilidofettsäuren und ihrer Ester, sowie der Derivate der Benzoesäure dargestellt. Hierbei betonen Schoeller und Schrauth, daß die verschiedenen Verbindungen nicht alle in gleicher Weise leicht mercurierbar sind — im Gegensatz zu Dimroth, aus dessen Tatsachenmaterial sich zwar die gleiche Folgerung ergibt, ohne daß er derselben besonderen Ausdruck verleiht.

Schoeller und Schrauth untersuchten nun weiterhin die so erhaltenen Verbindungen auf ihre Desinfektionskraft.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche schließen Schoeller und Schrauth, daß die Desinfektionskraft der Mercuriverbindungen von der chemischen Verwandtschaft abhängt, mit der die einzelnen elektronegativen Reste an die „zweite Valenz" des Quecksilberatoms gebunden sind. Die Stärke dieser Bindung wird durch Variation des „Restes" oder durch Substitution im aromatischen Radikal erhöht oder vermindert. Allgemein sagen die Autoren von den gefundenen Gesetzmäßigkeiten, daß

---

[1]) Müller, Schoeller, Schrauth, Biochem. Ztschr. **33**, 381 (1911); Cl. Schilling, M. v. Krogh, W. Schrauth, W. Schoeller, Z. f. Chemother. **1**, 21 (1912); W. Schoeller u. W. Schrauth, D.R.P. 208634; 213371; 228877; 248291; Therap. Monatsh. **23**, 631; Z. f. Hygiene u. Infektionskr. **70**, 24 (1911); Ber. **44**, 1300 (1911); Med. Klin. **1912**, Nr. 29; W. Schrauth, Seifensiederztg. **36**, 1487, 1523 (1909); **37**, 1276, 1323 (1910); Apoth.-Ztg. **26**, 913 (1911); W. Schrauth u. W. Schoeller, D.R.P. 216828; Ber. **41**, 2087, 4479 (1908); Z. f. Hygiene u. Infektionskr. **66**, 497 (1910); Biochem. Ztschr. **32**, 509 (1911); Ber. **43**, 695 (1910); **45**, 2808 (1912).

[2]) Dies. Journ. [2] **61**, 228 (1900); Ber. **33**, 1641 (1900); **35**, 2571 (1902); **41**, 4340 (1908); **42**, 1067 (1909); **43**, 568 (1910).

[3]) Ber. **40**, 386 (1907).

der Unterschied in der Desinfektionskraft der einzelnen Verbindungen bedingt sei durch die verschiedene Festigkeit der Bindung der Radikale am Quecksilberatom. Den Bakterien gegenüber kann nach ihrer Auffassung nur die „Restaffinität", welche dem Quecksilberatom verbleibt, zur Wirkung kommen. Unter „Restaffinität" verstehen Schoeller und Schrauth aber offenbar die Reaktionsfähigkeit der zweiten vom aromatischen Radikal nicht abgesättigten „Valenz" des Quecksilbers. Denn sie sind der Ansicht, daß die „Restaffinität" im oxymercuribenzoesaurem Natrium, $HO.Hg.C_6H_4COONa$, deshalb am größten sei, weil die Hydroxylgruppe leicht durch saure Gruppen ersetzt werden kann.[1])

Kapitel II.

Überblicken wir die eben zitierte Literatur, so geht daraus hervor, daß ein Widerspruch zwischen der Auffassung Dimroths

[1]) Schoeller und Schrauth haben sich — abgesehen von dem wenig definierten Begriff „Restaffinität" — einer Nomenklatur der Organo-Mercuriverbindungen bedient (Med. Klin. 1912, Nr. 29), welche wenig geeignet erscheint. Sie unterscheiden:

1. Vollkomplexe Mercuriverbindungen, wenn beide Valenzen des Quecksilbers an Kohlenstoff gebunden sind.
2. Pseudokomplexe, wenn nur eine Quecksilbervalenz an Kohlenstoff gebunden ist, — Natronlauge und Natriumsulfid ohne Wirkung sind.
3. Halbkomplexe, wenn durch Natronlauge Quecksilberoxyd nicht abgeschieden wird, dagegen Natriumsulfid Quecksilbersulfid liefert.
4. Normale Quecksilbersalze.

Einige Berechtigung für die Bezeichnung „komplexe" Quecksilberverbindungen ließe sich vielleicht daraus ableiten, daß manche Reaktionen auf Quecksilber bei den Organoverbindungen ebenso versagen, wie bei den echten komplexen Quecksilberverbindungen, unter denen hier Verbindungen verstanden werden, wie sie von Werner ausdrücklich charakterisiert sind. Diese Ähnlichkeit ist aber eine rein äußerliche und kann nur auf die Reaktion mit Natronlauge bezogen werden (Fällung von HgO). Während andere Reagentien auf Quecksilberionen, z. B. Schwefelammonium mit echten Quecksilberkomplexverbindungen, unter Abscheidung von Quecksilbersulfid reagieren, fällt diese Reaktion bei den meisten aliphatischen und aromatischen Mercuriverbindungen negativ aus, ja diese Reaktion dient nach Dimroth zur Unterscheidung von Komplexverbindungen und Organoverbindungen des Quecksilbers.

Es wäre daher in jeder Beziehung wünschenswert, wenn die Bezeichnung „komplexe Verbindungen" für aliphatische und aromatische Mercuriverbindungen fallen gelassen würde.

und anderer Autoren bezüglich der Beständigkeit der Organomercuriderivate besteht. Dimroth klassifiziert die Quecksilberverbindungen nach ihrem Verhalten gegen Natronlauge, Schwefelammonium, alkalische bzw. saure Zinnchlorürlösung. Es könnte nun den Anschein erwecken, als ob die Verbindungen, die nach Dimroths Einteilung verschiedenen Klassen angehören, fundamental voneinander verschieden wären. Das dem aber nicht so ist, geht schon aus den Arbeiten Dimroths selbst hervor.

So erhielt z. B. Dimroth [Z. anorg. Chem. 33, 314 (1903)] bei der Behandlung von p-Aminophenylquecksilberacetat mit Jodkalium ein Reaktionsgemisch, aus dem Quecksilbersulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt werden konnte; p-Kresolmercuriacetat lieferte mit Jodkalium direkt kein Jodderivat, vielmehr wurde diese aromatische Mercuriverbindung hierbei zersetzt [Dimroth, Ber. 35, 2853 (1902)]. Ferner findet sich im deutschen Arzneibuch IV angegeben, daß aus Mercurisalicylsäure mit Chlornatrium in saurer Lösung das Quecksilber aus seiner organischen Bindung so weit abgespalten wird, daß hierauf eine Methode zur quantitativen Quecksilberbestimmung in dieser Verbindung begründet wurde.[1])

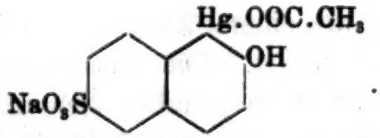
Auch aus den Arbeiten von Schoeller und Schrauth ist zu ersehen, daß eine wechselnde Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff angenommen werden muß, obwohl es sich stets um Verbindungen handelt, die nach Dimroth einer Klasse angehören.

Es finden sich jedoch in der Literatur keinerlei Angaben, daß andere Autoren in der Reihe der aromatischen Verbindungen des Quecksilbers die Tatsache als eine allgemeine erkannt und ihren Ursachen nachgeforscht hätten.

Wie verschieden die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff sein kann, das zeigten uns die Reaktionen unserer Mercurinaphtalinderivate.

Wir hatten z. B. ein Mercuriderivat der β-Naphtolmonosulfonsäure dargestellt und analysiert. Es kam ihm die Formel zu:

[1]) Nach der Vorschrift des D. A.-B. IV war diese Bestimmung unausführbar; daß man aber unter Innehaltung gewisser Bedingungen brauchbare Resultate erhalten konnte, hat E. Rupp (Arch. Pharm. 1901, S. 114) gezeigt.



Die Verbindung reagierte nicht mit Schwefelammonium, mußte also nach Dimroth Quecksilber direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten.

Bei der Darstellung der entsprechenden Chlor-, Brom-, Jodverbindungen aus diesem Acetat durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkalimetallen erhielten wir Reaktionsgemische, die auf Zusatz von Schwefelammonium sich verschieden verhielten. Die Chlorverbindung reagierte kaum darauf. Bei dem Bromderivat trat eine schwache, beim Jodderivat eine intensive Schwärzung ein.

Wir sehen also, daß verschiedene Salze ein und desselben Naphtalinmercuriderivats sich gegenüber einem Dimrothschen Reagens verschieden verhalten.

Diese Tatsachen finden eine Erklärung durch die Anwendung der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz. Wir wollen nun im folgenden unsere Anschauungen über die Natur der aromatischen Mercuriverbindungen darlegen und experimentell begründen.

Kapitel III.

Aus dem oben Gesagten konnte geschlossen werden, daß die Haftfestigkeit des Quecksilbers am aromatischen Radikal eine verschiedene sein kann, auch bei solchen Verbindungen, bei denen das Quecksilber am Kohlenstoff stehen muß. Es muß also die Bindung C—Hg verschieden fest sein. Die formale Valenzlehre gibt keine Erklärungen dieser Tatsachen.

Vielmehr ist es notwendig, einerseits allgemein theoretisch vom Standpunkt der Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz“ aus die Beziehungen zwischen Fähigkeit zur Komplexbildung und Lockerung der Bindung Quecksilber–Kohlenstoff andererseits zu erörtern.

Es müssen dazu einige Festsetzungen allgemeiner Natur getroffen werden, da die von den einzelnen Autoren gebrauchten Ausdrücke und Bezeichnungen sich nicht immer decken.[1])

[1]) Näheres hierüber vgl.: R. Brieger, Über die Mercurierung einiger Naphtalinderivate. Inaug.-Diss., Breslau 1913.

Affinität ist die einem Atome innewohnende Kraft, die es zu Reaktionen befähigt. Die Anschauungen über die Art, wie sich diese Kraft äußert, haben sich im Laufe der Zeiten sehr geändert. Früher war die Ansicht verbreitet, daß es sich von vornherein um eine geradlinig nach einem oder einigen wenigen Punkten gerichtete Kraft handele. Daraus ergab sich als notwendige Folge, daß solch ein „Kraftstrahl" nicht nur in seiner Richtung, sondern auch in seiner Größe konstant war. Ein solcher Kraftstrahl wurde Valenz genannt und es wurden solche Elemente, deren Atome ihre Affinität stets durch einen solchen Strahl betätigten (Wasserstoff), als einwertig, solche, die ihre Affinität durch zwei, drei, vier Strahlen betätigten, als zwei-, drei-, vierwertig bezeichnet. Diese ältere Anschauung verlangte daher auch bei der Reaktion zweier einwertiger Atome A und B einen restlosen Energieausgleich zwischen ihnen, da ja eine Teilung eines Kraftstrahles unzulässig war, ohne dabei zu bedenken, daß eine Verbindung (AB), bei der freie Energie nicht mehr vorhanden ist, ohne äußere Energiezufuhr nicht mehr reaktionsfähig sein kann. Da aber Reaktionen ohne äußere Energiezufuhr zahlreich bekannt sind, so mußte notwendig daraus folgen, daß bei der Reaktion $A + B = AB$ nicht alle Energie verbraucht wird, daß vielmehr „freie Affinitätsreste" verbleiben, die ein weiteres Reagieren ermöglichen. Damit ist der Anschluß an die Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz" gegeben, die auf Grund der Untersuchungen von A. Werner und Thiele geschaffen wurde. Dann ist aber auch kein Grund mehr vorhanden, der Affinität von vornherein eine Richtung zu erteilen. Vielmehr kann man, der Vorstellung A. Werners und J. Gadamers[1]) folgend, von dem kugelförmig gedachten Atom eine Ausstrahlung der Energie in beliebig vielen Strahlen gleichmäßig nach allen Seiten des Raumes annehmen. Werden nun bei einer Reaktion alle diese Strahlen nach einem Punkte hingelenkt, so können wir das Atom mit Tschitschibabin[2]) als „einbindig", werden sie nach zwei, drei oder vier Punkten gelenkt, als „zwei-, drei- oder vierbindig" bezeichnen. Legen wir dann die „Bindigkeit" des

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 312 (1913).
[2]) Chem. Centr. 1912, II, S. 1720.

Wasserstoffs als Einheit zugrunde, so ist ein dem Wasserstoff gegenüber vierbindiges Element als vierwertig zu bezeichnen. Somit ist die Valenz keine Kraftgröße mehr, sondern eine unbenannte Verhältniszahl. Lassen wir nun ein einwertiges Element A nacheinander mit drei anderen einwertigen Elementen B, C, D reagieren, so wird zwar A stets das gleiche Affinitätsquantum zur Reaktion verfügbar haben, wird aber von den drei verschiedenen Elementen verschieden in Anspruch genommen werden können, so daß die Verbindungen (AB), (AC) und (AD) verschiedene Quantitäten freier Affinitätsreste zur Verfügung haben werden, wodurch ihre verschiedene Reaktionsfähigkeit erklärt ist.

Wenn wir in dem binären System AB von dem Grenzfalle absehen, daß beide Atome die gleiche Affinität besessen und ausgeglichen haben, so bleiben zwei Möglichkeiten zu erörtern: Es kann A mehr Affinität als B besitzen und umgekehrt. Jedenfalls ist eine Differenz zwischen Affinitätsvermögen und -Anspruch beider Atome vorhanden. Es müssen also mindestens an einem von ihnen freie Affinitätsreste auftreten, die um so zahlreicher sein werden, je größer obige Differenz ist. Sobald eine Bindungsmöglichkeit für diese freien Affinitätsreste vorhanden ist, durch Hinzutreten eines Atoms oder Atomkomplexes C, so wird eine neue Reaktion vor sich gehen, die zu einer komplexartigen Anlagerung von C an AB, aber auch zu einer Aufspaltung der Bindung $A - B$ führen kann.

Bei den organischen Quecksilberderivaten haben wir es mit einem ternären System

R—Hg—Ac

zu tun, bei dem R den aromatischen, Ac den sauren Rest bedeutet. Dieses System läßt folgende Möglichkeiten zu.

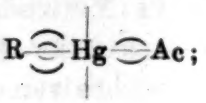
1. Die Affinität von R + Ac ist kleiner, als die von Hg; dann wird an Hg noch ein freier Affinitätsrest vorhanden sein müssen.

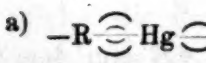
2. Die Affinität von R + Ac ist größer, als die von Hg; dann wird an R und Ac je ein noch nicht abgesättigter Affinitätsrest übrig sein müssen. Und endlich

3. die Affinität von R + Ac ist gleich der Affinität von Hg.

Für jeden der drei Fälle kommen dann noch zwei Möglichkeiten in Betracht, da entweder die Affinität von R größer als die von Ac und umgekehrt die von Ac größer als die von R sein kann. Von der dritten Möglichkeit, daß die Affinität von R gleich der von Ac ist, wird man als höchst unwahrscheinlich absehen dürfen, ebenso wie auch obiger Fall 3 sehr unwahrscheinlich ist.

Danach kommen hauptsächlich folgende Formeln in Frage:

1. a)  b)

2. a)  b)

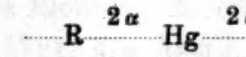
Von diesen Fällen dürfte wieder für die vorliegenden Verbindungen der erste (1a und b) ausscheiden, da dann stets eine Einwirkung von Schwefelammonium zu erwarten wäre. Da dies nicht der Fall ist, bleiben nur noch die Möglichkeiten 2a und b.

Es muß also untersucht werden, wie die Bindung Hg—C beeinflußt wird von verschiedenen Ac-Radikalen bei konstantem R und verschiedenen R-Radikalen bei konstantem Ac.

Kapitel IV.

Der Einfluß des elektronegativen Radikals auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers.

Als Ausgangspunkt diene der theoretische Grenzfall



wobei die Gesamtaffinität des Quecksilbers gleich 4α gesetzt wird (entsprechend der maximalen Koordinationszahl „vier" des Quecksilberatoms). Wird Ac ersetzt durch einen anderen elektronegativen Rest Acc, dessen Affinitätskraft größer als die von Ac ist, so wird Acc mehr Affinitätsstrahlen von Hg auf sich vereinen als Ac. Da die Affinität von Hg als konstant anzunehmen ist, muß die stärkere Beanspruchung der Affinität des Hg nach rechts eine Verminderung der Zahl der Affinitätsstrahlen, die vorher nach links zu R gingen, zur Folge haben. Dadurch aber müssen an R freie Affinitätsreste auf-

treten, denn die Affinität von R ist auch als konstant angenommen. Es wird also folgende Reaktion vor sich gehen:

(1) $$R\overset{2\alpha}{\cdots\cdots}Hg\overset{2\alpha}{\cdots\cdots}Ac + MeAcc \rightleftharpoons R\overset{<2\alpha}{\cdots\cdots}Hg\overset{>2\alpha}{\cdots\cdots}Acc\cdots\cdots + MeAc.$$

Mit wachsendem Affinitätsausgleich zwischen Hg und Acc ist aber eine starke Abbiegung der Affinitätsstrahlen zwischen Hg und Acc verknüpft; hierdurch entsteht eine Spannung (Streuung) zwischen Hg und Acc, welche sich auszugleichen bestrebt. Ein solcher Ausgleich aber ist möglich, wenn sich ein zweites Molekül MeAcc im Reaktionsgemisch befindet. Dieses wird nun zunächst addiert werden und damit die Spannung zwischen Hg und Acc vermindert. Das Herantreten eines zweiten stark affinen Acc an Hg wird aber zur Folge haben, daß fast alle am Hg verfügbare Affinität sich nunmehr gegen die Affinität der beiden mit ihm verbundenen Ac absättigt. Hierdurch aber wird das an sich nur noch locker am Hg haftende R vollends aus seiner Bindung an Hg verdrängt werden.

Diese Reaktion wäre zu formulieren:

(2) $$\cdots\cdots R\overset{<2\alpha}{\cdots\cdots}Hg\overset{>2\alpha}{\cdots\cdots}Acc\cdots\cdots + MeAcc \rightleftharpoons RMe + Acc{-}Hg{-}Acc.$$

Da diese Reaktion nun bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, so müßte, da MeAcc das Salz eines Alkalimetalles ist, sich folgende Reaktion abspielen:

(3) $$\cdots\cdots R\overset{<2\alpha}{\cdots\cdots}Hg\overset{>2\alpha}{\cdots\cdots}Acc\cdots\cdots + MeAcc + HOH \rightleftharpoons RH + MeOH + Acc{-}Hg{-}Acc.$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich folgende drei Punkte ableiten.

1. Die obige Gleichung bedeutet von rechts nach links gelesen die Substitutionsgleichung. Es kann also eine Substitution nicht ohne weiteres quantitativ verlaufen, sondern nur bis zum Gleichgewicht. Darauf hat schon Dimroth hingewiesen und folgende Gleichungen aufgestellt. Für die hydrolytische Spaltung von Quecksilbersalzen:

(4) $$Ac{-}Hg{-}Ac + H.OH = Ac{-}Hg{-}OH + AcH$$

und für die Bildung aromatischer Quecksilberverbindungen:

(5) $$Ac{-}Hg{-}Ac + H.R = Ac{-}Hg{-}R + AcH.$$ [1])

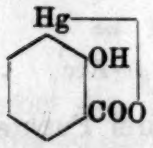
Er fand, daß Mercuriacetat, -sulfat und -nitrat zur Bildung aromatischer Mercuriverbindungen geeignet sind, daß das Chlorid weniger gut reagiert und das Cyanid zu diesem Zwecke völlig unbrauchbar ist.

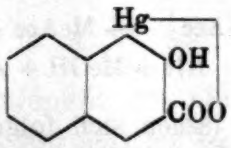
2. Zur Substitution wenig geeignete Quecksilbersalze (Sublimat) werden zur Substitution geeigneter, wenn man die hydrolytische Spaltung [durch Zusatz von Natriumacetat (Dimroth)] erhöht, oder durch Zusatz von Soda die entstehende freie Säure abstumpft (Patente).

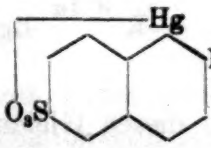
3. Bei der Einwirkung gewisser Alkalisalze auf organische Mercuriderivate muß freies Alkali entstehen. Dieses ist nach unseren Versuchen wirklich der Fall, ja diese Reaktion gestattet sogar, wie wir zeigen werden, ein Maß für die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff zu gewinnen.

Nach dem oben Gesagten müßte geschlossen werden, daß stets dann, wenn eine Quecksilberverbindung auf Zusatz gewisser Salze mit Schwefelammonium reagiert, auch Alkali frei würde. Das Experiment lehrt jedoch das Gegenteil, oft tritt mit Schwefelammonium Reaktion ein, ohne daß Hydroxylionen nachzuweisen wären. Der Grund hierfür kann ein doppelter sein.

1. Ist die Zersetzungsreaktion mit einer Mercuriverbindung angestellt worden, die freie oder latente Säuregruppen enthält, so werden diese freiwerdendes Alkali binden, z. B.:



,


,


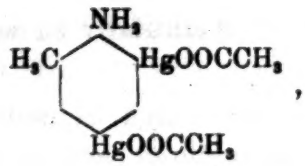
,

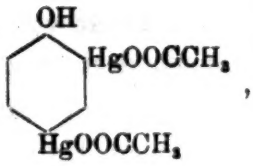
Unter diesen Bedingungen wird die Zersetzung nur durch die Schwefelammoniumreaktion angezeigt.

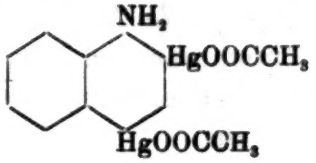
2. Nun gibt es aber eine Reihe von Verbindungen, welche solche Säuregruppen nicht enthalten und doch bei der beginnenden Zersetzung kein Alkali frei werden lassen, z. B.:

---

[1]) Wir haben in Gleichung (5) den von Dimroth gewählten Ausdruck C_6H_5H durch den allgemeineren RH ersetzt.







Für diese Körper läßt sich nur annehmen, daß die Reaktion nach der Gleichung (1) verläuft. In dem entstandenen Acc—Hg—R ist durch den Ersatz des Ac durch das stärker affine Acc das Quecksilberatom in seiner Bindung an R so weit gelockert, daß es durch Schwefelammonium nachweisbar wird, ohne daß die Bindung Hg—R vollständig aufgehoben wäre.

So liegen die Verhältnisse beim α-Naphtylamindiquecksilberacetat. Setzt man Chlornatrium hinzu, so ändert sich hier die Beständigkeit der Verbindung in der Kälte noch nicht. Bromnatrium macht das Umsetzungsprodukt bereits empfindlich gegen Schwefelammonium; die Reaktion bleibt jedoch neutral. Jodnatrium endlich bewirkte außer der Empfindlichkeit gegen Schwefelammonium das Auftreten alkalischer Reaktion. Bei anderen Mercuriverbindungen wirkt das Bromid bereits wie Jodid, wieder bei anderen das Chlorid.

Wir sehen also, daß die lockernde Wirkung elektronegativer Reste auf die Bindung C—Hg im gleichen Sinne steigt, wie die Fähigkeit ihrer Quecksilbersalze, Substitutionsprodukte zu bilden, sinkt.

Demnach handelt es sich um Gleichgewichtsprozesse. Wie sich das Gleichgewicht einstellt, wird abhängen:

I. von der Affinität von R zu Hg,
II. von der Affinität von Ac und Acc zu Hg,
III. von den physikalischen Bedingungen (Löslichkeit, Temperatur),
IV. von den angewendeten Mengenverhältnissen (Massenwirkung).

Wir haben nun zwei Aufgaben, einmal die Affinität von R zu Hg zu verfolgen, was im nächsten Kapitel geschehen soll,

zweitens die Affinität von Ac zu Hg quantitativ zu verfolgen. Hierzu schienen drei Wege möglich.

Die quantitative Bestimmung des durch Schwefelammonium entstandenen HgS. Dies auszuführen erwies sich als unmöglich, da eine quantitative Abtrennung des Quecksilbersulfids nicht durchzuführen war und außerdem Verbindungen vom allgemeinen Typ RHgSH entstehen, die sich langsam unter Bildung von HgS zersetzen.

Zweitens wurde versucht, das abgespaltene Quecksilber elektrolytisch zu bestimmen. Dabei aber zeigte sich, daß ohne jeden Reagenzzusatz quantitativ das Quecksilber selbst aus sehr beständigen aromatischen Mercuriverbindungen abgeschieden wird, wie dies aus folgendem Beispiel hervorgeht:

Mercuribenzoesäure (nach O. Dimroth dargestellt):

Angewendet 0,3334 g, verbraucht zur Titration nach Rupp 21,28 ccm n/10 Rhodanlösung = 63,83% Hg.

Angewendet 1,3262 g, liefern bei der Elektrolyse 0,8470 g Hg = 63,86% Hg.

Ein genaues Maß für den Grad der Abspaltung des Quecksilbers aber gibt die Menge des bei der Zersetzung frei werdenden Alkalis. Auf Einschränkungen, welche hier notwendig sind, haben wir schon früher hingewiesen.

Das entstehende freie Alkali hat die Tendenz, die Reaktion wieder umzukehren. Je mehr freies Alkali entsteht, um so vollständiger ist die Zersetzung der Organo-Mercuriverbindungen und umgekehrt. Da nun die Titration des Alkalis rasch bis zum erstmaligen Eintritt der Neutralisation ausgeführt werden kann, ohne daß eine sofortige weitgehende Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Entfernung des Alkalis hervorgerufen wird, so ist dies Verfahren geeignet, ein Bild von dem eingetretenen Gleichgewichtszustand zu entwerfen.

Im folgenden soll nun zunächst untersucht werden, welche Tendenz die einzelnen Reagentien haben, die Bindung Hg—C zu lösen.

Je 0,5 g essigsaures 1-mercuri-2-naphtol-6-sulfonsaures Natrium wurden mit je 60 ccm Wasser angerieben und hierzu

je 10 ccm n/1 Lösung der zu untersuchenden Salze gefügt. Nach 15 Minuten sind zur Neutralisation erforderlich:

	ccm n/10 KOH	ccm n/10 HCl
1. NaCl	1,21	—
2. KCl	1,21	—
3. KSCN	—	4,33
4. KBr	—	4,62
5. KJ	—	7,69

0,5 g des Mercuriderivats verbrauchen, in 70 ccm Wasser suspendiert, 9,34 ccm n/10 KOH zur Neutralisation.

Die Reaktion verläuft hier zunächst nach der Gleichung:

(1) $$R{-}Hg{-}Ac + MeAcc \rightleftharpoons R{-}Hg{-}Acc + MeAc\,.$$

Solange also nur Substitution stattfindet, kann Alkali nicht frei werden, sobald aber ein zweites Molekül MeAcc in Reaktion tritt, findet nach der Gleichung

(2) $$R{-}Hg{-}Acc + MeAcc + H_2O \rightleftharpoons RH + MeOH + HgAcc_2$$

unter Auftreten freien Alkalis eine Lösung der Bindung HgR statt. Jede Spur entstehenden Alkalis muß hier eine Abspaltung von Quecksilber aus seiner organischen Bindung anzeigen.

Aus dem Versuch geht hervor, daß bei den Chlorsalzen nur eine Umsetzung nach Gleichung (1) angenommen zu werden braucht, denn zur Neutralisation werden 1,21 ccm n/10 Alkali gebraucht, in den anderen Fällen aber muß ein Teil des Quecksilbers vom Naphtalinring abgespalten worden sein, da hier freies Alkali im Reaktionsgemisch entstanden war.

Die folgende Tabelle gibt ein Bild von der Einwirkung der Alkalihalogensalze auf einige Naphtalinquecksilberderivate. Es wurde stets $^1/_{1000}$ g-Mol. des Quecksilberderivates in 25 ccm Wasser gelöst oder angeschwemmt und dann $^1/_{100}$ g-Mol. Halogensalz hinzugefügt. Bei den Verbindungen, die am Quecksilber eine Hydroxylgruppe haben, wurde vorher sehr verdünnte Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion hinzugefügt. Das frei gewordene Alkali wurde nach 5 Minuten mit n/10 Salzsäure titriert.

	NaCl	KBr	KJ	
α-Naphtolmonoquecksilberacetat	—	1,6	3,4	ccm n/10 KOH
α-Naphtoldiquecksilberacetat	—	2,1	7,4	
β-Naphtolmonoquecksilberacetat	—	1,9	9,6	
Essigsaures mercuri-β-naphtolmonosulfonsaures Natrium	—	5,2	9,7	
α-Naphtylamindiquecksilberacetat	—	—	1,0	
Oxymercurinaphtionsaures Natrium	7,6	9,9	11,4 [1]	
1-5-Naphtylaminsulfonsäurequecksilberacetat	3,1	7,1	10,8	
Oxymercuri-2-6-naphtylaminsulfonsaures Natrium	10,6 [1]	11,7 [1]	13,7 [1]	
β-Naphtylaminquecksilberacetat	—	0,2	2,4	

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Stärke der Bindung Hg—R sehr wesentlich beeinflußt wird von den an Hg noch haftenden elektronegativen Resten. Diese lassen sich in folgende Reihe ordnen:

Cl; SCN; Br; J,

von denen Cl am wenigsten, J am stärksten lockernd auf die Bindung Hg—R wirkt. Den gleichfalls auf ihren lockernden Einfluß untersuchten Radikalen

S_2O_3; S; NO_2; CN [2]

möchten wir vorläufig noch keine definitive Stellung in dieser Reihe anweisen. Wichtig ist nun an dieser Reihe, daß sie mit derjenigen zusammenfällt, welche für die Fähigkeit dieser Radikale, Komplexsalze mit Quecksilber zu bilden, aufgestellt werden kann.

Versuche in dieser Richtung sind von W. Bersch [Z. physik. Chem. 6, 383 (1891)] angestellt worden. Das bei der Behandlung von Quecksilberoxyd mit wäßrigen Lösungen von Salzen der Alkalien nach der Gleichgewichtsgleichung:

$$HgO + 2\,MeHlg + H_2O \rightleftharpoons HgHlg_2 + 2\,MeOH$$

[1]) Diese Werte überschreiten das zu erwartende Maß. Es erklärt sich das aber daraus, daß man nicht sicher ist, ob durch den Essigsäurezusatz eine vollkommene Neutralisation der HgOH-Gruppe erreicht worden ist. Sobald aber noch unveränderte HgOH-Verbindung vorhanden ist, reagiert die HgOH-Gruppe mit dem Halogensalz unter Abspaltung von Alkali, so daß natürlich zu hohe Werte gefunden werden müssen.

[2]) Über die Reaktion mit diesen Radikalen vgl. Werner Schulemann (Dissertation, Breslau 1913).

entstehende freie Alkali gibt ein Maß für die Tendenz der elektronegativen Bestandteile der Salze zur Bildung von Komplexsalzen; das Gleichgewicht trat in den Versuchen von Bersch um so schneller ein, je mehr das verwendete Salz zur Komplexbildung neigte. Ebenso wuchs mit steigender Neigung zur Komplexbildung die Menge des gebildeten Alkalis: Nitrate und Sulfate lösten Quecksilberoxyd nicht. Für Anionen, die Quecksilberoxyd lösten, ergab sich folgende Reihe:

$$Cl;\ SCN;\ Br;\ J,$$

in der Chlor am wenigsten, Jod am meisten Komplexsalz entstehen ließ.

Eine weitere Bestätigung der Analogie zwischen unseren Versuchen mit denen von Bersch zeigt die Reaktion der aromatischen Mercuriverbindungen gegenüber Ammoniumsalzen.

Während Kaliumbromid und Kaliumrhodanid in ihrer Reaktion mit Organo-Mercuriverbindungen stets Alkali frei machen, findet bei der Einwirkung der entsprechenden Ammoniumsalze auf Organo-Mercuriverbindungen gerade der entgegengesetzte Vorgang statt, d. h. es wird Säure frei.

Eine Erklärung für diese Tatsache könnte folgende Gleichung geben:

$$R{-}Hg{-}OH + NH_4Br \rightleftharpoons R{-}Hg{-}NH_2 + H_2O + HBr.$$

Es sei aber ausdrücklich betont, daß diese Gleichung nur eine Möglichkeit darstellen soll. Bei der oft so variablen Zusammensetzung der Mercuriammoniumverbindungen soll hier von einer näheren Formulierung abgesehen werden. Hervorgehoben sei jedoch, daß es gelang, Ammoniumverbindungen von Mercuriderivaten des Phenols, der β-Oxynaphtoesäure u. a. m. darzustellen.

Es sei hier kurz erwähnt, daß Ammoniumverbindungen von Organo-Mercuriderivaten zahlreich in der Literatur beschrieben sind. Sie haben großes therapeutisches Interesse gefunden, da sie reizloser und von größerer Beständigkeit sein sollen als die Ausgangsverbindungen. Außer Ammoniak (D.R.P. 231092) und Ammoniumsalzen haben hier vor allem Aminosäuren Verwendung gefunden, sowie viele andere stickstoffhaltige organische Substanzen. Eine Zusammenstellung

der diesbezüglichen Literatur findet sich in Fränkel, „Die Arzneimittelsynthese“ (3. Aufl., Berlin 1912, S. 648—650).

Diese Reaktion der Ammoniumsalze erklärt auch das scheinbar abweichende Verhalten der Naphtylamine und ihrer Sulfonsäuren, was besonders bei der Einwirkung von Jodkali auffällt.

Läßt man berechnete Mengen Jodkali auf Naphtolquecksilberderivate einwirken, so entsteht Quecksilberjodid, das Filtrat ist dann völlig oder bis auf Spuren frei von Quecksilber. Macht man die Reaktion aber mit Amidoderivaten, so tritt keine Abspaltung von Quecksilberjodid ein. Es muß angenommen werden, daß außerordentlich leicht lösliche Komplexbildungen entstehen, bei denen das Quecksilber an die Amidogruppe gebunden ist. Vorsichtiger Säurezusatz bis zur Neutralisation bewirkt bei solchen Reaktionsgemischen eine Ausfällung von Quecksilberjodid und umgekehrt wirken solche Aminoverbindungen lösend auf Quecksilberjodid ein.

Zu den in der Tabelle angegebenen Versuchen wurden $^1/_{1000}$ g-Mol. Quecksilberderivat und $^2/_{1000}$ g-Mol. Jodkali, sowie 25 ccm Wasser angewendet.

	ccm n/10 KOH
Essigsaures merkuri-2-6-naphtolsulfonsaures Natrium . .	9,9
α-Naphtolmonoquecksilberacetat	9,6
α-Naphtoldiquecksilberacetat	19,3
β-Naphtolmonoquecksilberacetat	9,7

Die obigen Beispiele beweisen, daß die zersetzende Wirkung des Acc wächst mit seiner steigenden Fähigkeit zur Komplexbildung. Diese muß daher bei der Reaktion von Einfluß sein. Wir haben uns daher den Reaktionsverlauf folgendermaßen vorzustellen:

$$R\text{—}Hg\text{—}Ac + 3\,Ac' + H_2O \rightleftharpoons RH + \left[\begin{matrix} & Ac & \\ & | & \\ Ac\text{—}Hg\text{—}Ac & & \\ & | & \\ & Ac & \end{matrix}\right]'' + OH'.$$

Diese Komplexbildung ist nun so aufzufassen, daß wegen der starken, zwischen Hg und Ac herrschenden Spannung andere Ac mit ihren Affinitätsstrahlen in den Wirkungsbereich der Spannung kommen und sich addieren. In demselben Maße muß natürlich R vom Hg losgelöst

werden. Die Gleichung für diese Zersetzungsreaktion wäre daher zu ändern in

$$R—Hg—Ac + 4MeX + H_2O \rightleftharpoons$$
$$RH + Me_2[HgX_4] + MeAc + MeOH.$$

Diese Tatsache wurde für die aromatischen Mercuriverbindungen erst jetzt erkannt, ist aber für die aliphatischen bereits früher von Sand und Hofmann[1]) konstatiert worden [vgl. bes. zusammenfassend von J. Sand, Ann. Chem. 329, 135 (1903)]. Diesen Vergleich von Reaktionen aromatischer Mercuriverbindungen mit solchen, welche für aliphatische aufgefunden wurden, glauben wir dadurch rechtfertigen zu können, daß die Anschauung allgemeine Gültigkeit gefunden hat, daß sich die Halogenbenzole bezüglich ihrer Organo-Metallverbindungen ausnahmsweise wie die Halogenalkyle verhalten. Es gilt dies vor allem für die Organo-Magnesiumverbindungen, läßt sich aber auch ohne weiteres auf die Organo-Mercuriverbindungen übertragen. Diese Verbindungen gleichen sich nicht nur in dem eben erwähnten Sinne, vielmehr entstehen auch Mercuriverbindungen von aliphatischen und aromatischen Verbindungen in der gleichen Weise — nach den Methoden von Dreher und Otto (Quecksilberdiäthyl, -diphenyl, -dibenzyl) — wie die aliphatischen und aromatischen Organo-Magnesiumverbindungen.

Hiernach erscheinen folgende Schlußfolgerungen berechtigt.

1. Salze, deren Anionen nicht befähigt sind, mit Quecksilber Komplexsalze zu bilden, wirken auf Quecksilberoxyd nicht lösend ein (vgl. Bersch) und lösen die Quecksilberkohlenstoffbindung weder in aliphatischen (vgl. Sand), noch in aromatischen (vgl. diese Arbeit) Mercuriverbindungen.

2. Sind die Anionen imstande, mit Quecksilber Komplexsalze zu bilden, so wirken sie in entsprechender Weise ab-

[1]) K. A. Hofmann, Ber. 31, 1904, 2212, 2783 (1899); 33, 1328 (1900); 37, 4459 (1904); 38, 1999 (1905); K. A. Hofmann u. H. Feigel, Ber. 38, 3654 (1905); K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, Ber. 41, 314 (1908); 42, 4232 (1909); K. A. Hofmann u. J. Sand, Ber. 33, 1340 (1900); K. A. Hofmann u. E. Seiler, Ber. 39, 3187 (1906); J. Sand, Ber. 34, 1385, 2910 (1901); Ann. Chem. 329, 135 (1903); J. Sand u. F. Breest, Z. physik. Chem. 59, 424 (1907); J. Sand u. Genssler, Ber. 36, 3699 (1903); J. Sand u. K. A. Hofmann, Ber. 33, 1353, 1358 (1900); J. Sand u. F. Singer, Ann. Chem. 326, 166 (1903); Ber. 35, 3170 (1902); 36, 3707 (1903).

spaltend auf das Quecksilber aus seiner Kohlenstoffbindung in aliphatischen (vgl. Sand) und aromatischen (diese Arbeit) Verbindungen.

3. Mit steigender Tendenz zur Komplexbildung, wie aus der Einwirkung der Salze auf Quecksilberoxyd ermittelt werden kann (Bersch und vorliegende Versuche), steigt auch in gleicher Weise die Fähigkeit der Salze, aus aromatischen Mercuriverbindungen Quecksilber abzuspalten (vorliegende Arbeit).

4. Ammoniumsalze sind befähigt, mit Quecksilberoxyd unter Komplexbildung zu reagieren (Bersch). In vorliegender Arbeit wurde konstatiert, daß Ammoniumsalze mit aromatischen Mercuriverbindungen sich zu Mercuriammoniumverbindungen vereinigen, eine Tatsache, welche auch in der Literatur von anderer Seite bereits niedergelegt ist.

Die hier entwickelten Gesichtspunkte für die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff in aromatischen Mercuriverbindungen stimmen im wesentlichen mit der von Sand für die aliphatischen Mercuriverbindungen aufgestellten Theorie überein, wenn auch die Deutung der beobachteten Erscheinungen von einem etwas anderen Standpunkte aus geschah, als ihn Sand in seiner 1903 erschienenen Arbeit einnimmt.

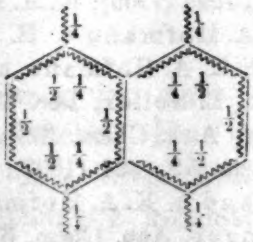
Nachdem so der Einfluß des elektronegativen Radikals auf die Festigkeit der Bindung R—Hg untersucht worden ist, muß noch auf den eingegangen werden, der durch die Konstitution des Naphtalinradikals selbst bedingt wird.

Kapitel V.

Die Reaktionsfähigkeit der Naphtalinderivate.

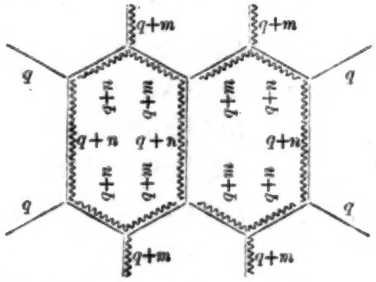
a) Der Einfluß der Amido- und der Hydroxylgruppe.

Für das Naphtalin hat K. Gebhard[1]) folgende Formel abgeleitet:



[1]) Diss. Journ. [2] 84, 561—625 (1911).

Er selbst gibt an, daß die Zahlen $^1/_2$ und $^1/_4$ nur willkürlich gewählt sind, um die Bruchteile einer „Valenz“ zu bezeichnen. Diese Schreibweise hat jedoch den Nachteil, daß später an anderen Stellen „$^1/_4$ Valenzen“ auftreten, die mit den obigen nicht gleichbedeutend sind. Es soll daher eine Buchstabenbezeichnung eingeführt werden. Die Gesamtaffinität des Kohlenstoffs habe die Größe $4q$. m und n seien Bruchteile dieser Größe, und zwar gelte die Festsetzung, daß der maximale Wert von $2n = q$ und der minimale von $4m = q$ sei. Dann erhält die Naphtalinformel folgendes Bild:



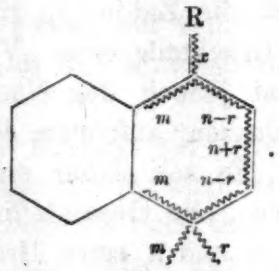
Bei ferneren Formeln wird q weggelassen werden, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Es treten also an den α-C-Atomen freie Affinitätsreste auf, wodurch deren größere Reaktionsfähigkeit erwiesen ist.[1]) Um nun die Gesetzmäßigkeiten des einfach substituierten Naphtalins bei der Mercurierung festzustellen, muß erwähnt werden, daß nach Gebhard ein Substituent, der zur Bindung mehr wie q Affinitätsteile verlangt, eine Streuung freier Affinitätsreste in p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung bewirkt. Ein Substituent, der weniger wie q Affinitätsteile zur Bindung verlangt, streut nach m-Stellung. Zu den ersten gehören die Hydroxyl- und die Amidogruppe, zu den letzten die Sulfonsäuregruppe.

Substituiert man nun im Naphtalin eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in α-Stellung, so ergibt sich folgendes Bild[2]):

[1]) Das von Dimroth beschriebene Naphtalinquecksilberderivat ist ein α-Derivat.

[2]) Es wird im folgenden nur ein Kern berücksichtigt werden. Zweifellos wird die Substitution auch den anderen Kern beeinflussen. Wäre aber dieser Einfluß von Bedeutung, so müßte der zweite Kern der Substitution leichter zugänglich sein. In Wirklichkeit wird aber meist nur eine Substitution in einem Kern beobachtet.



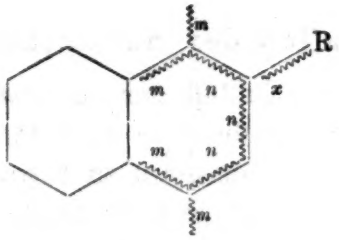
R beansprucht $q + x$ Affinitätsteile. x kann nun größer, gleich oder kleiner als m sein. Jedenfalls bestehe die Gleichung

$$x = m + r.$$

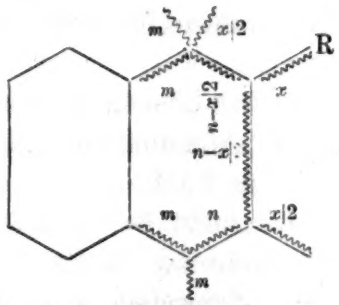
Der Eintritt von R in α-Stellung muß dann in p-Stellung ein Auftreten von r freien Affinitätsresten bewirken. C_4 muß daher für den Eintritt von Quecksilber vor C_2 und C_3 begünstigt sein, da dort allein freie Affinitätsreste vorhanden sind. Tritt nun das Quecksilber in C_4 ein, so ist damit die p-Stellung zu C_1 besetzt und es können die r freien Affinitätsreste nicht in p-Stellung zu C_1, sondern in o-Stellung auftreten. Dadurch wird aber C_2 zur Substitution für Quecksilber geeignet. Eine weitere Substitution ist nicht zu erwarten, da nunmehr keine Stellen mit freien Affinitätsresten vorhanden sind, an denen Substitution erfolgen könnte.

Das Experiment lehrt nun, daß sowohl vom α-Naphtol wie auch vom α-Naphtylamin sich Diquecksilberderivate ableiten. Vom α-Naphtol ist auch ein Monoquecksilberderivat erhalten worden. Die Präparate sind gegen Schwefelammonium beständig, vor allem das Naphtylaminderivat. Auch die Stellungen können als bewiesen betrachtet werden. Die α-Naphtylamin-4 sulfonsäure liefert nur ein Monoquecksilberderivat, das beim Kuppeln mit Diazolösung das Quecksilber abspaltet, da es nach der Kuppelung mit Schwefelammonium nachweisbar ist. Da für die Kuppelung eines Amins in saurer Lösung die 2-Stellung als Angriffspunkt in Betracht kommt, so muß das Quecksilber dort gestanden haben. Für die 4-Stellung des zweiten Quecksilbers spricht, daß die 1-4-Naphtylaminsulfonsäure nur ein Monoquecksilberderivat liefert, die 1-5-Naphtylaminsulfonsäure aber wieder ein Diquecksilberderivat.

Stellen wir die gleichen Betrachtungen wie oben für β-substituiertes Naphtalin an, so ergibt sich die Formel



x sei wieder $= m + r$. Da sich aber zu C_2 in p-Stellung ein zentrales C-Atom befindet, so kann die durch R bedingte Streuung der freien Affinitätsreste nur nach der o-Stellung erfolgen. o-ständig zu C_2 sind C_1 und C_3. Man könnte nun im Zweifel sein, nach welcher von beiden Stellungen die Streuung stattfindet. Da aber keine von beiden besondere Merkmale aufweist, die eine als geeigneter erscheinen lassen könnten, so darf wohl eine gleichmäßige Verteilung angenommen werden, so daß das Bild entsteht:

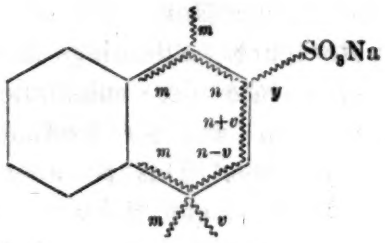


Für die Substitution wird zunächst C_1 besonders bevorzugt sein, da dort die stärkste Streuung stattfindet. Die freien Affinitätsreste in C_3 und C_4 werden einen gegenseitigen Ausgleich anstreben. Während bei den α-Derivaten nur $m + r$ freie Affinitätsreste vorhanden waren, sind hier $2m + x = 3m + r$ freie Affinitätsreste vorhanden. Da also im β-Derivat freie Affinitätsreste in verschiedenen Stellungen, beim α-Derivat weniger in einer Stellung vorhanden sind, so werden β-Derivate weniger zur eindeutigen Festlegung des Quecksilbers an einer Stelle neigen; wo dies aber stattfindet, wird die Haftfestigkeit keine große sein. Besonders deutlich zeigt sich das beim Naphtylamin. Das α-Naphtylamin liefert ein sehr beständiges Diquecksilberderivat, das β-Naphtylamin aber nur ein Monoquecksilberderivat, das noch dazu mit Schwefelammonium sofort unter Schwärzung reagiert.

b) Der Einfluß der Sulfonsäuregruppe.

Es ist weiter der Einfluß der Sulfonsäuregruppe auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers zu untersuchen. Hierbei sind zunächst die Naphtalinsulfonsäuren zu betrachten, die in ihrem Verhalten von den Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren abweichen. Während bei diesen die Einführung des Quecksilbers in den Kern keine Schwierigkeitet bereitet, entsteht bei der Vereinigung von Lösungen von Quecksilberacetat und naphtalinsulfonsaurem Natrium nur Quecksilbersalz. Es gelingt zwar, aus der Lösung des Quecksilbersalzes, das in Essigsäure sehr leicht löslich ist, durch Eindampfen bei Gegenwart eines möglichst geringen Überschusses Essigsäure ein farbloses Derivat zu erhalten, das unter gewissen Bedingungen die Eigenschaften eines organischen Quecksilberderivates, unter anderen aber die Eigenschaften eines Quecksilbersalzes zeigt. Sowohl die α-, wie auch die β-Naphtalinsulfonsäure verhalten sich dabei gleich.

In kalter, verdünnter Lösung reagieren sie nur schwach, aber deutlich mit Schwefelammonium. Natronlauge scheidet kein Quecksilberoxyd ab. In kalter, konzentrierter Lösung tritt mit Natronlauge eine nicht bedeutende Schwärzung durch Mercurosalzbildung ein, während die Hauptmenge des Körpers farblos in Lösung bleibt. Schwefelammonium ruft in der konzentrierten Lösung sofort eine intensive Schwärzung hervor. Die heiße, konzentrierte Lösung schließlich läßt mit Natronlauge gelbes Quecksilberoxyd fallen. Aus diesem Verhalten könnte zunächst auf ein Quecksilbersalz geschlossen werden, da bei Gegenwart organischer Verbindungen Natronlauge in kalten Lösungen nicht immer Quecksilberoxyd abscheidet. Da aber das Filtrat des aus heißer, konzentrierter Lösung durch überschüssige Natronlauge abgeschiedenen Quecksilberoxyds noch reichliche Mengen Quecksilber in alkalischer Lösung enthält, so muß doch das Vorhandensein von organisch gebundenem Quecksilber angenommen werden. Dieses Verhalten ist nur so zu erklären, daß ein Schwanken zwischen der Salzform und der organisch gebundenen Form stattfindet. Die Betrachtung der Formel lehrt auch, daß dieses Verhalten zu erwarten ist. Die β-Naphtalinsulfonsäure hat die Formel



y ist kleiner als q. Es bestehe die Gleichung $q - y = v$. Für die Substitution kommen in Betracht C_4 und C_1. Außerdem findet, wie das Experiment lehrt, Salzbildung statt. Es wird also eine eindeutige Festlegung des Quecksilbers nicht ohne weiteres stattfinden können. Vielmehr wird ein Gleichgewichtszustand zu erwarten sein zwischen den Körpern

$$(R-SO_3)_2Hg \qquad \text{und} \qquad R\begin{cases} SO_2 \\ >O \\ Hg \end{cases}.$$

Nach der formalen Valenzlehre müßten diese Körper nebeneinander existieren. Unter Zugrundelegung der Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz" kann aber ein Körper alle Eigenschaften haben, die diesen Bedingungen entsprechen. Es wird daher nicht möglich sein, durch Umkrystallisieren oder durch Entfernen des Quecksilbersalzes mit Natronlauge ein rein organisches Quecksilberderivat dieser Säuren zu erhalten.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der α-Naphtalinsulfonsäure.

Wir sehen also, daß die Einführung der Sulfonsäuregruppe für die Mercurierung nicht günstig sein kann, wie es ähnlich auch bei der Carboxylgruppe der Fall ist. Von der Benzoesäure ist bekannt, daß sie direkt[1]) nicht mercurierbar ist, und das gleiche ist von uns für die Naphtoesäure nachgewiesen worden. Bei beiden findet bei einfacher Vereinigung der Lösungen mit einer Lösung von Quecksilberacetat keine Mercurierung, sondern nur eine Salzbildung statt. Wollte man aber daraus folgern, daß die Naphtole und Naphtylamine durch Einführung der Sulfonsäuregruppe in ihrer Mercurierbarkeit bedeutend herabgemindert werden würden, so wäre dies ein Trugschluß. Es ist ja auch die Salicylsäure leichter

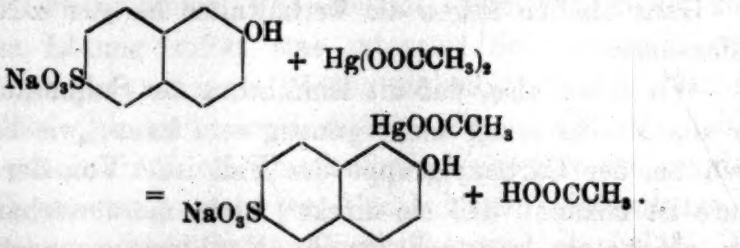
[1]) d. h. in Lösung.

mercurierbar als die Benzoesäure und die Oxynaphtoesäure leichter als die Naphtoesäure. Allerdings kann gezeigt werden, daß die Quecksilberderivate der substituierten Sulfonsäure gegen gewisse Reagentien weniger beständig sind als die Naphtole bzw. Naphtylamine. Das ist aber verständlich, da ja der Eintritt eines jeden neuen Substituenten in den Kern, gleichviel wo er steht, ein vermehrtes Auftreten freier Affinitätsreste im Molekül bewirken wird, wodurch eine Lockerung des Quecksilbers bedingt ist.

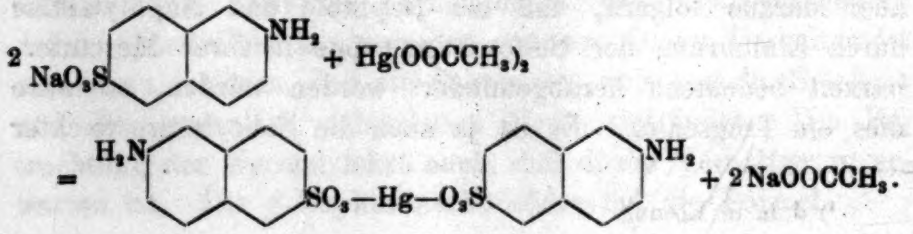
Die lockernde Wirkung der Sulfonsäuregruppe kommt auch bei dem Verhalten der Quecksilberderivate gegen Halogensalze zum Ausdruck, wie aus der Tabelle auf S. 114 leicht zu ersehen ist.

c) Einfluß der Sulfonsäuregruppe in Verbindung mit der Amidogruppe.

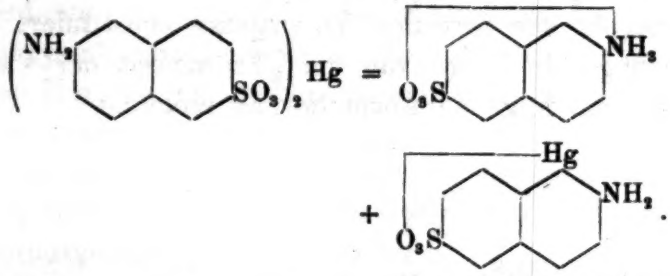
Bei der Mercurierung der Naphtolsulfonsäuren und der Naphtylaminsulfonsäuren zeigt sich zwischen beiden ein wesentlicher Unterschied, der nur auf einen Einfluß der Sulfonsäuregruppe in Verbindung mit der Amidogruppe zurückzuführen ist. Vereinigt man Lösungen von Quecksilberacetat und naphtolsulfonsaurem Natrium, so erhält man nach folgender Reaktionsgleichung essigsaures mercurinaphtolsulfonsaures Natrium:



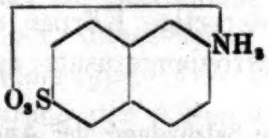
Vereinigt man aber Lösungen von Quecksilberacetat und naphtylaminsulfonsaurem Natrium miteinander, so entsteht zunächst ein Quecksilbersalz. Die Reaktionsgleichung ist folgende:



Es fällt ein farbloser Körper aus, der von Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelöst wird. Kocht man jedoch das Reaktionsgemisch einige Zeit, so tritt dann mit Natronlauge keine Abscheidung von Quecksilberoxyd mehr ein, vielmehr entsteht eine gelb gefärbte Lösung. Es muß also beim Kochen eine Umlagerung stattgefunden haben, derart, daß das Quecksilber in organische Bindung eingetreten ist. Der Reaktionsverlauf wäre durch folgende Gleichung wiederzugeben:

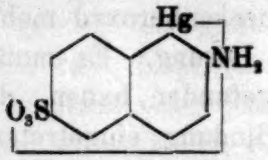
(A) 

Diese Reaktion wäre von der für die Naphtolsulfonsäure angegebenen nicht wesentlich verschieden. Sie wäre nur in zwei Phasen verlaufen, während sie sich bei der Naphtolsulfonsäure in einer Phase abgespielt hätte. Dann dürfte sich aber der aus Naphtylaminsulfonsäure erhaltene Körper, was seine Zusammensetzung und sein Verhalten gegen Schwefelammonium anbelangt, von dem Naphtolsulfonsäurederivat nicht wesentlich unterscheiden. Der Körper reagiert jedoch intensiv mit Schwefelammonium und ist anders zusammengesetzt als das entsprechende Derivat der Naphtolmonosulfonsäure. Er ist absolut frei von Natrium, während aus der Naphtolsulfonsäure selbst in ziemlich stark essigsaurer Lösung ein Natriumsalz entstanden ist. Der einzige Grund für dieses abweichende Verhalten kann in der Neigung gefunden werden, ein inneres Salz zu bilden. Bei der Naphtolsulfonsäure kann eine innere Salzbildung nicht stattfinden, hingegen bei der Naphtylaminsulfonsäure, deren Formel in freiem Zustande

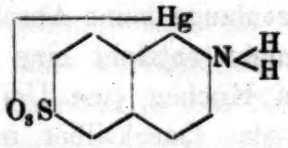


ist. Man wird daher nicht ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Reaktion nur gemäß Gleichung (A) verläuft. Vielmehr

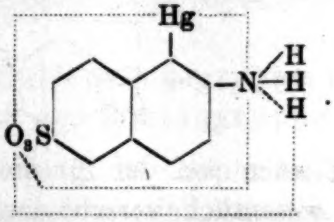
wird auch hier eine eindeutige Festlegung des Quecksilbers nicht stattfinden. Es müssen vielmehr als Grenzzustände zwei Körper möglich sein, nämlich



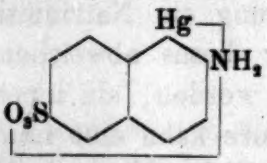
und



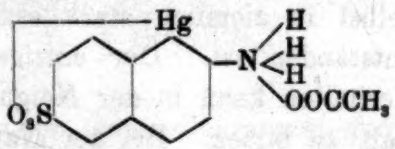
Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß diese Formeln nur Grenzzustände bezeichnen sollen, denn sie sind nach den Regeln der formalen Valenzlehre konstituiert. Bei Zugrundelegung der Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz" erscheint dagegen folgende Formulierung möglich:



Diese Formel zeigt ein Oszillieren des Affinitätsausgleiches des Quecksilbers und steht mit den Tatsachen im vollem Einklang. Der aus dem Quecksilbersalz durch Kochen erhaltene Körper gibt mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd, verhält sich also wie eine komplexe oder organische Quecksilberverbindung, wird aber von Schwefelammonium geschwärzt, wie das von einem Quecksilbersalz, einer Komplexverbindung oder einer sehr lockeren organischen Verbindung zu erwarten ist. Die Analyse ergibt Werte, die zwischen den errechneten Werten für



und

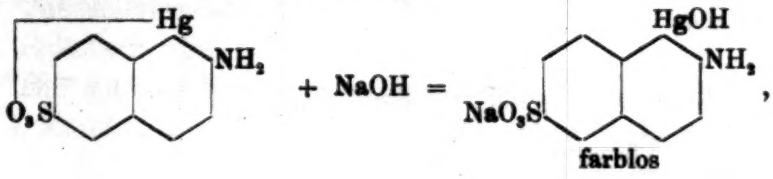


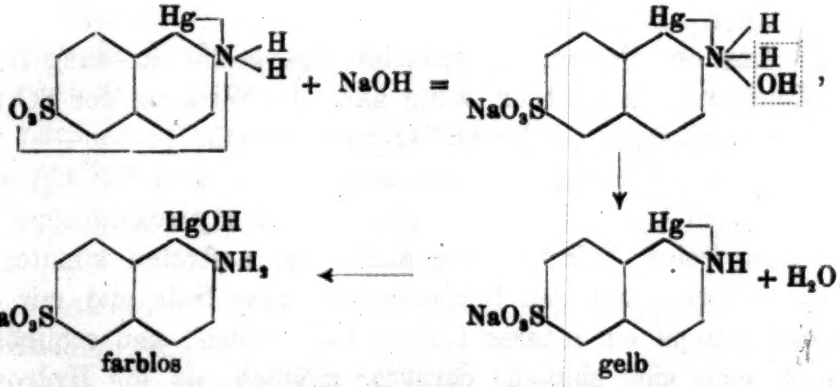
liegen.[1])

Auch das Verhalten gegen Natronlauge entspricht der Annahme, daß zwei derartige Körper möglich sind, denn es lassen sich durch Natronlaugezusatz zwei neue Körper er-

[1]) Es wird hier eine Salzbildung der Amidogruppe mit Essigsäure angenommen, weil der Körper nachweisbar Essigsäure enthält. Diese Annahme steht mit der obigen Formel nicht im Widerspruch.

halten, ein intensiv gelber, der sehr leicht zersetzlich ist, mit Schwefelammonium reagiert und in wäßrig-alkalischer Lösung unter teilweiser Zersetzung in einen zweiten, auch auf andere Weise erhältlichen Körper übergeht, der farblos und beständig ist und mit Schwefelammonium nicht reagiert. Setzt man zu dem heißen Gemisch, das oben durch Kochen des Quecksilbersalzes entstand, Natronlauge hinzu, so entsteht eine schwach gelbliche Lösung, die beim Erkalten zunächst intensiv gelb wird und dann einen gelben Körper ausscheidet. Wenig später beginnt aus der überstehenden Flüssigkeit der weiße Körper auszukrystallisieren. Filtriert man vor der Abscheidung des weißen Körpers den gelben ab und löst ihn im schwach alkalischen Wasser, so scheidet sich bei einigem Stehen Quecksilberoxydul ab. Aus der Mutterlauge kann man dann den weißen Körper erhalten. Diese Vorgänge sind durch folgende Reaktionsgleichungen ausdrückbar:

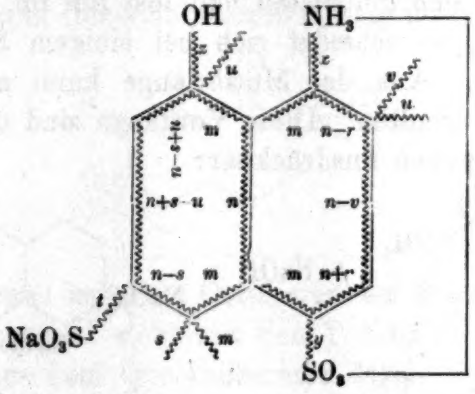
(1) 

(2) 

Aus dem Vorstehenden läßt sich der kombinierte Einfluß der Sulfonsäure und der Amidogruppe ableiten. Die freie Sulfonsäuregruppe neigt zur Salzbildung mit der Amidogruppe und mit dem Quecksilber, dieses selbst zur inneren Komplexbildung mit der Amidogruppe. Die Folge davon muß eine weitgehende Zersplitterung der Affinität des Quecksilbers sein und seine eindeutige Festlegung im Kern muß dadurch erschwert, wenn nicht völlig verhindert werden, wie es z. B. bei

der K-Säure der Fall ist. Durch Zugabe von Natronlauge geht die Sulfonsäuregruppe in die SO_3Na-Gruppe über, die weder mit der Amidogruppe, noch mit dem Quecksilber salzbildend reagieren kann. Die Ammoniumgruppe wird durch Natronlauge in die stark streuende Amidogruppe übergeführt, so daß durch die Einwirkung der Natronlauge eine festere Bindung des Quecksilbers ermöglicht wird.

Daß eine Häufung der oben angeführten Bedingungen zu einer vollständigen Verhinderung der eindeutigen Festlegung des Quecksilbers führen kann, sei an der Formel der K-Säure gezeigt, über deren Mercurierung wir berichten werden.



$x = m + r$
$z = m + s$
$q - y = v$
$q - t = u$

Aus der Formel ist zunächst eine große Streuung freier Affinitätsreste ersichtlich, wenn auch die Wirkung der SO_3Na-Gruppe teilweise die der OH-Gruppe aufhebt [$(n - s + u)$ und $(n + s - u)$]. Das Quecksilber kann eintreten in C_2, C_5, vielleicht auch C_7, da ein Teil der von der Hydroxylgruppe bedingten freien Affinitätsreste auch dort auftreten könnte; es könnte ferner mit den Sulfonsäuregruppen Salz und mit der Amidogruppe ein inneres Komplexsalz bilden, und schließlich wäre auch eine chinoide Struktur möglich, da die Hydroxylgruppe in α-Stellung sich befindet und sowohl die p- wie die o-Stellung zu ihr frei sind.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Quecksilberderivat der β-Naphtylaminsulfonsäure bei dem Versuch, ein zweites Atom Quecksilber in den Kern einzuführen. Eine derartige Substitution gelingt nicht. Jedoch entstehen bei der Einwirkung fast beliebiger Mengen Quecksilberacetat Lösungen, aus denen Natronlauge kein Quecksilberoxyd abscheidet. Man erhält

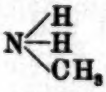
vielmehr mit Natronlauge eine tiefrote Lösung, aus der Kohlensäure einen roten, äußerst zersetzlichen Körper ausfällt, der nach kurzer Zeit eine mißfarbige, schwarzgelbe Masse bildet, die nicht mehr löslich ist. Stellt man den Versuch mit essigsaurem mercuri-β-naphtolsulfonsauren Natrium an, so fällt auf Zusatz von Natronlauge Quecksilberoxyd aus, und es entsteht eine alkalische Lösung des ursprünglichen Quecksilberderivates. Es muß also bei dem Quecksilberderivat der Naphtylaminsulfonsäure eine Komplexbildung mit dem Quecksilberüberschuß stattgefunden haben.

Der Einfluß der methylierten Amidogruppe.

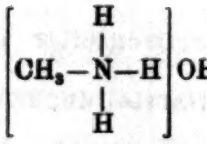
Es soll hier nur kurz angedeutet werden, wie der Einfluß der methylierten Amidogruppe gedeutet werden kann. Während in die 2,6-Naphtylaminsulfonsäure Quecksilber eingeführt werden kann, tritt beim Behandeln der Mono- oder Dimethylverbindung mit Quecksilberacetat Oxydation ein, wobei das Quecksilbersalz reduziert wird.

Ein solches Verhalten wäre erklärlich, wenn die methylierte Amidogruppe viel reaktionsfähiger wäre als die Amidogruppe, d. h. wenn sie mehr freie Affinitätsreste besäße als diese. Das könnte nur dann der Fall sein, wenn der Affinitätsanspruch der Methylgruppe an N geringer wäre, als der eines Wasserstoffatoms.

Für diese Annahme spricht einmal, daß Methylamin eine stärkere Base ist als Ammoniak, d. h.



ist ungesättigter als NH_3 und neigt deshalb in höherem Maße zur Bildung von



Als zweiter Beweis ist die Tatsache anzuführen, daß die Einführung von Methylgruppen in die Amidogruppe ihre auxochromen Eigenschaften erhöht.[1])

[1]) H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig 1911, S. 85; H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 485.

Im übrigen konnten wir uns auch überzeugen, daß die von Pesci und Dimroth dargestellten Verbindungen des Dimethylanilins weit zersetzlicher sind als die des Anilins.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff in aromatischen Quecksilberverbindungen abhängt:

1. von der Konstitution des aromatischen Radikals,
2. von der Natur des elektronegativen Restes, der am Quecksilber steht.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche dem Einfluß des aromatischen Radikals auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff zugrunde liegen, lassen sich durch Anwendung der Lehre von der „Teilbarkeit der Valenz" ableiten. Über den Einfluß des elektronegativen Restes auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff vgl. die S. 117 gegebene Zusammenfassung.

Das Mitgeteilte erscheint in mancher Beziehung von Wichtigkeit, sowohl für die Beurteilung der Brauchbarkeit, sowie für die Synthese neuer Organo-Merkuriverbindungen zu therapeutischen oder desinfektorischen Zwecken.

Hierauf soll in einer späteren Arbeit genauer eingegangen werden. Es sollen dann auch eigene therapeutische Versuche mit den hier beschriebenen und anderen bisher unbekannten Mercuriverbindungen mitgeteilt werden.

Es sei uns gestattet, Herrn Professor Dr. J. Gadamer unseres aufrichtigsten Dankes zu versichern für seinen uns stets gütigst gewährten Rat und die Hilfe, die er uns bei der Ausführung dieser Arbeit in so reichem Maße hat zuteil werden lassen.

Experimenteller Teil.

I. Die Darstellungsmethoden.

Für die Darstellung von Quecksilberderivaten kommen zwei Wege in Betracht, einmal der des Zusammenschmelzens der organischen Verbindung mit einem Quecksilbersalze oder die Vereinigung wäßriger, alkoholischer oder saurer Lösungen. Bei den löslichen Derivaten wurde zunächst natürlich diese Darstellungsweise versucht. Bei einigen wurde auch versucht,

durch Zusammenschmelzen mit Quecksilberacetat ein Präparat zu erhalten. Das Quecksilbersalz wirkte jedoch außerordentlich stark oxydierend auf die Naphtole und Naphtylamine ein, so daß die Isolierung eines etwa gebildeten Quecksilberderivates aus den tief dunkel gefärbten und meist schmierigen Reaktionsprodukten nicht durchführbar war. Bei der Darstellung aus Lösungen war die Frage zu entscheiden, welches Quecksilbersalz für die Reaktion am geeignetsten wäre. Von der Naphtolmonosulfonsäure existiert bereits ein organisches Quecksilberderivat, das durch Vereinigung der Lösung der Schäfferschen Säure mit einer Sublimatlösung bei Gegenwart von Alkali erhalten wurde.[1]) Die Verwendung von Quecksilberchlorid ist schon von Dimroth[2]) erörtert worden, der nachweist, daß die Quecksilbersalze der Halogenwasserstoffsäuren sehr viel weniger zur Darstellung organischer Verbindungen geeignet sind als das Salz der hydrolytisch stark gespaltenen Essigsäure. Auch ein anderer Grund spricht gegen die Verwendung von Sublimat, da ja die Halogensalze in der Weise auf organische Quecksilberderivate einwirken, daß eine Lockerung oder Aufspaltung der Bindung zwischen Radikal und Quecksilber stattfindet. — Es wird also Quecksilberacetat zu den Mercurierungen verwendet werden. — Der Einfluß der Halogensalze auf die organischen Quecksilberderivate verlangt auch, daß, wenn Natronlauge bei der Darstellung eines Präparats zur Anwendung kommt, diese frei von Chlornatrium sein muß, was bei den meisten Handelssorten nicht der Fall ist. Daß wirklich die Verwendung einer halogenfreien Natronlauge von Bedeutung ist, konnte daran festgestellt werden, daß eine Anzahl Präparate, wenn man sie mit chlorfreier Natronlauge erwärmte, eine völlig klare Lösung gaben, während sie beim Erwärmen mit halogenhaltiger Natronlauge eine, wenn auch geringe Menge eines gelbschwarzen Niederschlags abschieden.

II. Analytische Methoden.

Für die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen sind mehrere Verfahren bekannt, von denen jedoch nur eins durchaus allgemeine Anwendbarkeit besitzt, nämlich

[1]) D. R. P. 143726. [2]) Ber. 32, 1758 (1899).

das Verfahren nach Carius. Die jodometrische Bestimmung des Quecksilbers führt zwar in manchen Fällen zu richtigen Resultaten, doch ist diese Methode deshalb nicht empfehlenswert, weil die Resultate sehr oft ohne ersichtlichen Grund ganz verschieden ausfallen. In letzter Zeit haben nun E. Rupp und K. Kropat[1]) ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in der Mercurisalicylsäure ausgearbeitet, das allgemeine Anwendbarkeit hat für alle die Fälle, wo Halogensalze vollständig abwesend sind. Das Verfahren besteht darin, daß das Quecksilberpräparat mittels Kaliumpermanganat und Schwefelsäure mineralisiert wird, worauf dann das Quecksilber durch Titration mit Rhodanlösung bestimmt wird. Versuche haben ergeben, daß dieses Verfahren dem nach Carius nicht nachsteht. Es folgen hier die Analysen zweier Quecksilberpräparate, die das beweisen sollen.

I. Berechnet 39,7% Quecksilber.
Angewendet 0,2544 g, verbraucht 10,14 ccm n/10 NH_4SCN = 39,9% Hg.
Angewendet 0,4686 g, gefunden 0,2154 g HgS = 39,6%.

II. Berechnet 45,15% Quecksilber.
Angewendet 0,4760 g, verbraucht 21,44 ccm n/10 NH_4SCN = 45,1% Hg.
Angewendet 0,2479 g, gefunden 0,1296 g HgS = 45,05%.

Die Bestimmung der Essigsäure geschah in der Weise, daß etwa 1 g des betreffenden Präparates mit Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde und die übergehende Essigsäure mit n/10 Kalilauge titriert wurde.

Mercurierung des β-Naphtols.

Ein β-Naphtolquecksilberacetat ist bereits von Bamberger[2]) beschrieben worden. Der Versuch wurde in folgender Weise wiederholt:

14,4 g β-Naphtol wurden in 75 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 32,0 g Quecksilberacetat in 125 ccm 30prozent. Essigsäure hinzugefügt. Es begann sofort durch die ganze Lösung ein weißer Körper auszukrystallisieren. Er wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen

[1]) Apoth.-Ztg. 1912, S. 377. [2]) Ber. 31, 2624 (1898).

und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

Angewendet 0,2662 g, verbraucht 11,2 ccm n/10 NH_4SCN = 49,9% Hg.
Angewendet 0,3684 g, verbraucht 15,3 ccm n/10 NH_4SCN = 49,3% Hg.
Berechnet 49,75% Hg.

Es ist also der von Bamberger bereits beschriebene Körper wiederum erhalten worden. Von Schwefelammonium wird der Körper nicht geschwärzt.

Mercurierung des α-Naphtols.

Es wurde zunächst versucht, ob der Eintritt von Quecksilber auch in alkoholischer Lösung stattfindet. Zu diesem Zwecke wurden 3,6 g α-Naphtol in 25 ccm Alkohol gelöst, darauf etwa 40 ccm Wasser hinzugefügt, wobei noch keine Ausscheidung von α-Naphtol stattfand, und dann eine Lösung von 8 g Quecksilberacetat in 35 ccm Wasser hinzugefügt. Es fiel sofort ein gelber Körper aus, der auf Zugabe von mehr Alkohol zunächst wieder in Lösung ging. Langsam trat dann eine Trübung ein und schließlich erstarrte das ganze Reaktionsgemisch zu einem intensiv gelb gefärbten Gel. Natronlauge löste dieses Gel unter Abscheidung geringer Mengen metallischen Quecksilbers. Die Lösung färbte sich immer dunkler, bis schließlich eine tiefbraune Flüssigkeit entstanden war, wobei noch weitere Mengen metallischen Quecksilbers, vielleicht auch Quecksilberoxyduls ausgeschieden wurden. Die frische gelbe Lösung reagierte intensiv mit Schwefelammonium.

2. Versuch. 3,6 g α-Naphtol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 8 g Quecksilberacetat in 50 ccm verdünnter Essigsäure hinzugefügt. Es trat bald die Abscheidung weißer Krystalle auf. Aus den Mutterlaugen dieser ersten Krystallisation konnten noch weitere weiße Krystalle erhalten werden. Sie reagierten nicht mit Schwefelammonium und lösten sich in Natronlauge außerordentlich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, auf Zusatz weiterer Mengen Natronlauge entstand in dieser Lösung eine weiße krystallinische Fällung. Auch in Eisessig ist der Körper löslich. Wenn man die Krystalle absaugt und mit Wasser auswäscht, so nehmen sie sehr rasch eine intensiv gelbe Farbe an. Auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge geht diese gelbe Farbe sofort wieder in

Weiß über. Zur Analyse wurde der mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Essigsäure war auch nicht in Spuren nachzuweisen.

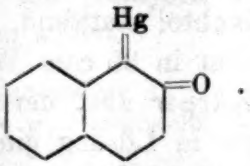
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3928 g, verbraucht 22,07 ccm n/10 Rhodan = 56,2% Hg.
Angewendet 0,4408 g, verbraucht 24,69 ccm n/10 Rhodan = 56,0% Hg.

Verbrennung.

Angewendet 0,2111 g, gefunden 0,2556 g CO_2 = 33,02% C.
Gefunden 0,0418 g H_2O = 2,22% H.

Da der Körper frei von Essigsäure ist und auch die intensiv gelbe Farbe, sowie seine in alkoholisch-alkalischer Lösung leichte Zersetzlichkeit dafür sprechen, so wurde eine chinoide Struktur für den Körper angenommen. Demnach würde ihm also die Formel zukommen:



Die gefundenen Werte entsprechen jedoch dieser Formel nicht, vielmehr einer Formel, die 1 Mol. Wasser mehr enthält. Dieser Körper würde das Molekulargewicht 360 besitzen. Es berechnen sich für ihn

33,33% C, 2,24% H, 55,56% Hg.

Da der Körper amorph ist und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, so kann es sich hier nicht um Krystallwasser handeln, vielmehr muß das eine Molekül Wasser in Form von Konstitutionswasser vorliegen. Das Verhalten des Körpers gegen Schwefelammonium ist eigenartig. Zunächst reagiert Schwefelammonium gar nicht. Nach einigen Minuten tritt aber dann eine plötzliche, durch die ganze Flüssigkeit gehende Schwärzung auf, während bei anderen Quecksilberderivaten ein allmählicher Eintritt der Reaktion beobachtet wird. Auch dieses Verhalten wird auf die chinoide Struktur des Körpers zurückgeführt. Gegen Chlornatrium ist der Körper ziemlich beständig, es tritt erst beim Erhitzen damit alkalische Reaktion auf. Bromkalium ruft schon in der Kälte eine geringfügige alkalische Reaktion hervor, Jodkalium reagiert zunächst nur schwach, dann aber plötzlich unter Aus-

scheidung von Quecksilberjodid und Auftreten stark alkalischer Reaktion quantitativ.

3. Versuch. 3,6 g α-Naphtol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 16,0 g Quecksilberacetat in 50 ccm 30prozent. Essigsäure hinzugefügt. Es krystallisierten nach kurzem Stehen farblose lockere Nadeln aus. Der Körper wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es entstand wiederum ein allerdings nicht so intensiv gelb gefärbter Körper. Da die Mutterlauge nach dem Neutralisieren mit Ammoniumcarbonatlösung nicht mehr mit Schwefelammonium reagiert, so mußte ein Diquecksilberderivat entstanden sein. Der gelbliche Körper wurde nochmals in Essigsäure gelöst und dann mit den aus den Mutterlaugen noch auskrystallisierenden Mengen zusammen abgesaugt und mit schwach essigsaurem Wasser ausgewaschen. Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper war nunmehr rein weiß.

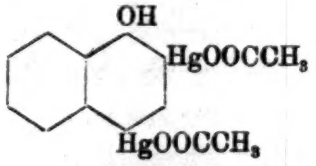
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,4374 g, verbraucht 26,11 ccm n/10 Rhodan = 59,7% Hg.
Angewendet 0,5782 g, verbraucht 34,54 ccm n/10 Rhodan = 59,6% Hg.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,7504 g, verbraucht 23,71 ccm n/10 Kalilauge = 18,6 % Essigsäure.

Für einen Körper von der Formel:



berechnen sich 60,6% Quecksilber und 17,88% Essigsäure. Während also der Quecksilbergehalt zu niedrig gefunden wurde, wurde der Essigsäuregehalt etwas zu hoch gefunden. Eine nochmalige Darstellung des Körpers änderte jedoch an dem Analysenbefund nichts. Jedenfalls beweisen die Analysen die Existenz eines Diquecksilberderivats des α-Naphtols. Gegen Schwefelammonium ist der Körper durchaus beständig. Das Verhalten gegen Halogensalze entspricht ganz dem des Monoquecksilberderivats.

Mercurierung der Schäfferschen Säure.

Von der β-Naphtolmonosulfonsäure (2,6) (Schäffersche Säure) existiert bereits ein Quecksilberderivat, das in dem D. R. P. 143726 beschrieben worden ist. Jedoch wird diesem Präparat dort eine Konstitution zugeschrieben, die mit den angegebenen Reaktionen nicht in Einklang steht. Es wird nämlich gesagt, daß man aus dem Natriumsalz der Schäfferschen Säure durch Zugabe von Sublimat in Gegenwart von Alkalicarbonat eine „Quecksilberoxydchloridverbindung" erhält, die leicht löslich ist und weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Natronlauge reagiert. Schon aus diesen Angaben erkennt man, daß es sich in Wirklichkeit um eine quecksilbersubstituierte Naphtolmonosulfonsäure handelt.

Zur Darstellung eines Derivates dieser Säure wurden 14,1 g des mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierenden Salzes in 100 ccm heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 16 g Quecksilberacetat in 100 ccm heißem Wasser hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisiert ein weißer Körper aus. Nach dem Absaugen kann man durch Eindampfen aus den Mutterlaugen noch weitere Krystallisationen erhalten. Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen, wenn man mit Essigsäure schwach ansäuert oder mit Natronlauge schwach alkalisch macht. In starker Natronlauge löst sich der Körper vorübergehend, um dann in Form feiner Kryställchen wieder auszufallen. Gegen Schwefelammonium ist der Körper sehr beständig. Die Analyse ergab folgende Werte.

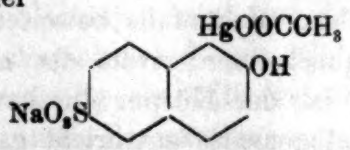
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,2544 g, verbraucht 10,14 ccm n/10 Rhodan = 39,9% Hg.
Angewendet 0,4686 g, gefunden 0,2154 g HgS = 39,6% Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3326 g, gefunden 0,0448 g Na_2SO_4 = 4,4% Na.

Für die Formel



berechnen sich 39,7% Quecksilber und 4,6% Natrium. Der Körper hat also die durch die Formel ausgedrückte Kon-

stitution. Für die Stellung des Quecksilbers in α-Stellung spricht einmal die Theorie, fernerhin aber auch der Versuch der Kuppelung mit Diazolösung. Nach dem Kuppeln ist das Quecksilber durch Schwefelammonium nachweisbar; da die Naphtolderivate in alkalischer Lösung an C_1 kuppeln, so ist damit die Stellung des Quecksilbers festgestellt. Gegen Halogensalze verhält sich der Körper folgendermaßen. Chlornatrium ruft in der Kälte keine oder nur eine sehr geringe alkalische Reaktion hervor. Dagegen ist auf Zusatz von Kochsalz die Beständigkeit gegen Schwefelammonium herabgemindert. Erwärmt man mit Kochsalz, besonders in essigsaurer Lösung, so geht die Abspaltung des Quecksilbers glatt vor sich. Um das zu beweisen, wurde aus 5,6 g Schäfferschem Salze und 6,4 g Quecksilberacetat in der oben beschriebenen Weise unter Zugabe von Essigsäure eine Lösung bereitet, die zunächst mit Schwefelammonium nicht reagierte. Es wurden dann 1,2 g Chlornatrium hinzugefügt und die Mischung nun 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sofort schwarzes Quecksilbersulfid ausfiel. Das Filtrat war vollkommen frei von Quecksilber. Bromkalium wirkt energischer als Chlornatrium. Es bewirkt bereits in der Kälte das Auftreten alkalischer Reaktion. Jodkalium reagiert durchaus quantitativ. Fügt man zu einer Anreibung von $^1/_{1000}$ Grammmolekül des Präparates in 25 ccm Wasser $^1/_{1000}$ Grammmolekül Jodkalium hinzu, so fällt ein gelber Körper, während die überstehende Flüssigkeit bald zu einem Gel erstarrt, das in der Hitze löslich ist. Der ausgefallene gelbe Körper wurde nach einigem Stehen tief dunkelrot und krystallinisch. Er löste sich glatt in Jodkalilösung, bestand also aus Quecksilberjodid. Die überstehende Flüssigkeit enthielt zwar noch organisch gebundenes Quecksilber, jedoch konnte Jod nicht darin nachgewiesen werden. Es geht also daraus hervor, daß sich bei Zugabe einer Menge Jodkali, die nicht genügt, um alles Quecksilber in Quecksilberjodid überzuführen, nicht etwa zunächst eine Verbindung vom Typus R—HgJ bildet, sondern daß die Zersetzung so weit vor sich geht, wie das Jodkali reicht. Gibt man zu $^1/_{1000}$ g-Mol. des Derivats $^2/_{1000}$ g-Mol. Jodkali hinzu und filtriert von dem ausgeschiedenen Queck-

silberjodid ab, so ist die Flüssigkeit vollständig oder bis auf geringe Spuren frei von Quecksilber.

Ein Diquecksilberderivat darzustellen gelingt nicht. Läßt man auf 1 Mol. Schäfferschen Salzes 2 Mol. Quecksilberacetat einwirken, so entsteht zunächst eine farblose Lösung, aus der ein weißer Körper auskrystallisiert. Die Mutterlauge reagiert mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd. Der weiße Körper hat die Zusammensetzung des oben erhaltenen Monoquecksilberderivates.

Mercurierung der 1,4-Naphtolmonosulfonsäure.

Das Ausgangsmaterial, das Natriumsalz dieser Säure, ist außerordentlich unrein. Es gelingt nicht, es durch Umkrystallisieren zu reinigen. Zur Darstellung eines Quecksilberderivats werden 6 g in 50 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 6,4 g Quecksilberacetat in 50 ccm Wasser hinzugefügt. Nach längerem Stehen krystallisiert langsam ein Körper in Nadelbüscheln aus. Seine Farbe ist gelblichbraun. Es gelingt jedoch nicht, ihn durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in weißer Form erhalten. Eine Chinonform, wie sie bei den Derivaten des α-Naphtols vorkam, kann jedoch auch nicht vorliegen, da der Körper sich ganz so verhält wie der aus Schäfferscher Säure dargestellte. Die Färbung ist wahrscheinlich auf die große Unreinheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

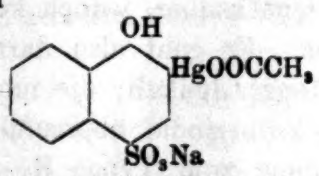
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3432 g, verbraucht 13,2 ccm n/10 Rhodan = 39,3 % Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3368 g, gefunden 0,0468 g Na_2SO_4 = 4,5 % Na.

Für die Formel



berechnen sich 39,7% Quehksilber und 4,6% Natrium. Der Körper hat also die durch die Formel ausgedrückte Konstitution. Sein Verhalten gegen Natronlauge, Schwefelammo-

nium und die Halogensalze entsprich durchaus dem des Quecksilberderivates der Schäfferschen Säure. Auch hier gelingt es nicht, ein Diquecksilberderivat darzustellen.

Mercurierung der 1,5-Naphtolsulfonsäure.

Das Ausgangsmaterial ist außerordentlich unrein. Es stellt einen fast schwarzen Körper dar, der im Wasser zu einer tief dunkelbraunen, trüben Flüssigkeit löslich ist. Es wird versucht, den Körper über das Zinksalz rein zu erhalten. Trotz außerordentlich großen Materialverlustes erhält man am Ende immer noch ein ziemlich stark gefärbtes Präparat. Es wird mit diesem versucht, ein Monoquecksilberderivat darzustellen, indem etwa 3 g in 15 ccm Wasser gelöst werden und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberacetat in 15 ccm Wasser hinzugefügt wird. Es fällt sofort ein gelber, schmieriger Körper aus, dessen Farbe an das gelbe α-Naphtolderivat erinnert. In Eisessig ist der Körper in der Hitze löslich. Es krystallisieren farblose Krystalle aus, während die überstehende Flüssigkeit tief grün gefärbt ist. Der auskrystallisierte Körper wird abfiltriert und mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen. Er enthält reichliche Mengen Mercuroacetat. Um dieses zu entfernen, wird der Körper in möglichst wenig Natronlauge gelöst, worin eine farblose Lösung entsteht, während sich Mercurooxyd abscheidet. Die Lösung wird abfiltriert und eine Probe davon mit verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert. Schwefelammonium ruft in dieser Probe keine Schwärzung hervor, wohl aber scheidet alkalische Zinnchlorürlösung reichliche Mengen Quecksilber ab. Es liegt also ein organisches Quecksilberderivat der 1,5-Naphtolsulfonsäure vor. Die alkalische Lösung wird nun mit Essigsäure angesäuert, um daraus das Quecksilberderivat zu erhalten. Es tritt aber jetzt auch wieder beim Stehen eine Zersetzung ein, wiederum wird Mercuroacetat ausgeschieden, so daß die nunmehr übrig bleibende Substanz zu geringfügig ist, um weitere Versuche einer Reindarstellung des Körpers vorzunehmen. Der Versuch hat nur das eine bewiesen, daß ein Quecksilberderivat der 1,5-Naphtolsulfonsäure entstanden ist.

Es wird nun noch mit einer geringen Menge des Körpers versucht, ob die Einführung zweier Quecksilberatome in den

Kern möglich ist. Zu diesem Zwecke werden etwa 1,5 g des Natriumsalzes in 10 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberacetat in je 10 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach längerem Stehen scheiden sich fast farblose Krystalle aus. Die Mutterlauge reagiert nach dem Neutralisieren mit Ammoniumcarbonatlösung nicht mehr mit Schwefelammonium. Auch der Körper selbst, der beim Auswaschen mit Wasser wieder gelbe Farbe annimmt, reagiert mit dem Schwefelammonium nur sehr langsam. Es kann also aus diesem Verhalten geschlossen werden, daß ein Diquecksilberderivat entstanden ist. Die ausgeschiedene Menge des Körpers ist zur Analyse zu gering. Aus den Mutterlaugen ist aber durch Eindampfen eine weitere Krystallisation nicht zu erhalten, da dann wiederum Zersetzung eintritt.

Mercurierung von β-Naphtylamin.

Vereinigt man die Lösungen äquivalenter Mengen β-Naphtylamin und Quecksilberacetat in Eisessig, so tritt eine teilweise Reduktion des Quecksilbersalzes zu Mercurosalz ein, wobei die Lösung eine rote Farbe annimmt. Verwendet man Lösungen in verdünnter Essigsäure, so findet eine derartige Reduktion nicht statt. 1,4 g β-Naphtylamin und 3,2 g Quecksilberacetat wurden getrennt in je 25 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösungen vereinigt. Es entsteht eine farblose Lösung, aus der sich bald farblose Krystalle ausscheiden. Der Körper ist in sehr viel Wasser, das schwach alkalisch gemacht wurde, farblos löslich, bringt man ihn aber mit unverdünnter Natronlauge zusammen, so wird er intensiv gelb, ohne sich zu lösen. Mit Schwefelammonium reagiert sowohl der farblose wie der gelbe Körper außerordentlich intensiv. Die Analyse ergab folgende Werte.

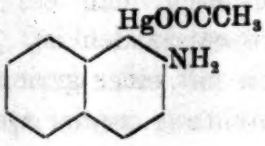
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3882 g, verbraucht 18,91 ccm n/10 Rhodan = 48,8% Hg.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,6852 g, verbraucht 18,6 ccm n/10 Kalilauge = 15,2% Essigsäure.

Für eine Formel



berechnen sich 49,9% Quecksilber und 14,97% Essigsäure. Diese Werte stimmen zwar mit den gefundenen nicht genau überein, denn es wurde etwa 1% Quecksilber weniger gefunden, als berechnet worden ist; immerhin kann aber angenommen werden, daß ein Quecksilberderivat der obigen Formel sich gebildet hat, bei dem das Quecksilber außerordentlich locker am Kern gebunden ist. Die Halogensalze wirken nicht sehr intensiv auf den Körper ein; da er selbst schon stark mit Schwefelammonium reagiert, so ist eine Verstärkung der Schwefelammoniumreaktion durch die Halogensalze nicht nachzuweisen. Die freiwerdende Alkalimenge ist ziemlich gering. Chlornatrium macht überhaupt kein Alkali frei, Bromkalium nur Spuren und auch mit Jodkali war nach 5 Minuten eine auch nur annähernd quantitative Reaktion nicht festzustellen. Reaktionserschwerend wirkte die völlige Unbenetzbarkeit des Präparates mit Wasser, so daß es selbst beim Anreiben mit Wasser Klumpen gab, die nur äußerst schwierig oder auch gar nicht zu zerreiben waren.

Mercurierung von α-Naphtylamin.

4,2 g α-Naphtylamin werden in 20 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig gelöst und dann 50 ccm siedendes Wasser hinzugefügt. Es entsteht so eine heiße, klare Lösung. Man vereinigt sie mit einer heißen Lösung von 10 g Quecksilberacetat in 50 ccm Wasser. Es fällt zuerst ein intensiv gelber Körper aus, der aber fast momentan weiß wird und krystallinisch ist. Er wurde abgesaugt, aus der Mutterlauge krystallisierte nichts mehr aus. Die Ausbeute betrug 9,5 g. Der Körper wurde von Natronlauge schwach gelb gefärbt und reagierte mit Schwefelammonium auch nach längerem Stehen nicht. Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Quecksilberbestimmung.

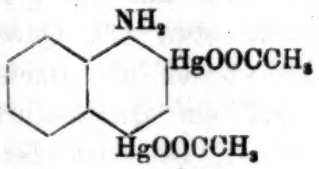
Angewendet 0,4170 g, verbraucht 24,69 ccm n/10 Rhodan = 59,2% Hg.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,7234 g, verbraucht 22,88 ccm n/10 Kalilauge = 18,7% Essigsäure.

Aus diesem Befunde ergab sich, daß ein Monoquecksilberderivat nicht vorliegen konnte, vielmehr stimmt das gefundene

Resultat ganz gut mit den für die folgende Formel berechneten Werten überein.



Es wurden berechnet für Quecksilber 60,7% und für Essigsäure 17,9%.

Obwohl bei der Darstellung Mengenverhältnisse angewendet wurden, die nur hätten ein Monoquecksilberderivat voraussehen lassen, so ist doch ein Diquecksilberderivat entstanden. Die Ausbeute dabei ist fast quantitativ. Der Versuch wurde mit folgenden Mengen wiederholt.

7,2 g α-Naphtylamin, 50 ccm Alkohol, 25 ccm Eisessig, 125 ccm Wasser. 32 g Quecksilberacetat, 200 ccm Wasser. Die theoretische Ausbeute müßte 33 g betragen, es wurden erhalten 31,6 g. Gegen Halogensalze ist das Präparat sehr beständig. Kochsalz und Bromkalium bewirken überhaupt keine Spaltung von Alkali, es sei denn, daß man längere Zeit damit erwärmt. Auch mit Jodkali tritt nur eine sehr unvollkommene Abspaltung von Alkali ein, es wurden an Stelle von 20 ccm, die theoretisch zu erwarten waren, nur 1 ccm Alkali gemessen. Auch die Lockerung des Quecksilbers durch Kochsalz ist durch Schwefelammonium kaum nachweisbar. Mit Bromkalium tritt eine schwache, aber deutliche Schwärzung auf, während die Reaktion mit Jodkalium auch hier ziemlich intensiv ist.

Mercurierung der β-Naphtylamin-6-sulfonsäure.

Zur Darstellung eines Quecksilberderivates dieser Säure wurde zunächst in genau derselben Weise verfahren, wie bei den Naphtolsulfonsäuren. 5,6 g des mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierenden Natriumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6,4 g Quecksilberacetat in 54 ccm Wasser vereinigt. Es fiel sofort ein weißer, äußerst fein verteilter Körper aus, der mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd reagierte. Es hatte sich also hierbei zweifellos ein Quecksilbersalz der Naphtylamin-

sulfonsäure gebildet. Daß hier nur Salzbildung stattgefunden hatte, geht auch aus der Reaktion von Quecksilberacetat mit dem Kupfersalze der Naphtylaminsulfonsäure hervor. Das Kupfersalz ist broncefarben und löst sich in Wasser farblos auf. Fügt man die berechnete Menge Quecksilberacetatlösung hinzu, so findet sofort Bildung blauer Kupferionen statt, was nur möglich ist, wenn das Quecksilber das Kupfer im Salz ersetzt hat.

Vereinigt man die Lösungen des Natriumsalzes und des Quecksilberacetats nicht kalt, sondern in der Siedehitze miteinander, so fällt wiederum ein außerordentlich fein verteilter weißer Körper aus, der sich auch nicht auf Essigsäurezusatz löst. Kocht man etwa 5—10 Minuten lang das Reaktionsgemisch, so tritt mit Natronlauge keine Abscheidung von Quecksilberoxyd mehr ein. Vielmehr bildet sich jetzt eine in der Hitze farblose, in der Kälte gelbe Lösung, auf deren Verhalten noch später eingegangen werden wird. Der weiße Körper reagiert jedoch immer noch intensiv mit Schwefelammonium. Die Ausbeute betrug 8,8 g. Da der Körper in allen Solventien unlöslich ist, so konnte er vor der Analyse nicht umkrystallisiert werden. Er wurde nur mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper wurde mehrmals dargestellt und jede Quecksilberbestimmung entspricht einer anderen Darstellung.

Quecksiberbestimmung.

Angewendet 0,4216 g, verbraucht 19,03 ccm n/10 Rhodan = 45,14% Hg.
Angewendet 0,3558 g, verbraucht 16,05 ccm n/10 Rhodan = 44,7% Hg.
Angewendet 0,2466 g, verbraucht 11,23 ccm n/10 Rhodan = 45,2% Hg.
Angewendet 0,2838 g, verbraucht 12,34 ccm n/10 Rhodan = 43,5% Hg.
Natrium war nicht nachweisbar.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,4340 g, verbraucht 3,3 ccm n/10 Kalilauge = 4,6% Essigsäure.

Schwefelsäurebestimmung.

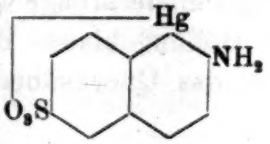
Angewendet 0,1970 g, gefunden 0,1060 g $BaSO_4$ = 18,5% SO_3.

Stickstoffbestimmung.

Angewendet 0,1906 g, gefunden 5,8 ccm N (B = 374 mm, t = 13° = 3,5% N.

Nach der Darstellungsweise war anzunehmen, daß sich zuerst das Quecksilbersalz der Naphtylaminsulfonsäure gebildet

hat, das sich dann beim Kochen in ein organisches Quecksilberderivat der Naphtylaminsulfonsäure umgelagert hätte, ähnlich wie das z. B. bei der Mercurierung der Salicylsäure bekannt ist. Demnach hätte eine Formel



in Betracht kommen können. Die prozentische Zusammensetzung eines solchen Körpers entspricht aber nicht den gefundenen Analysenwerten, da er zum mindesten keine Essigsäure hätte enthalten dürfen. Aber selbst wenn man annimmt, daß die Amidogruppe mit der Essigsäure salzbildend gewirkt hätte, hätte der Körper 41,58% Quecksilber und 12,27% Essigsäure enthalten müssen. Diese Werte stimmen nun wiederum mit den gefundenen nicht überein. Es müßte also mindestens ein Gemisch zweier Körper vorliegen, von denen der eine die obige Formel, der andere die Salzformel mit Essigsäure haben müßte. Die prozentische Zusammensetzung des essigsäurefreien Körpers müßte folgende sein:

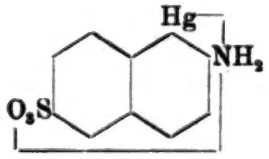
47,51% Quecksilber, 3,3% Stickstoff und 19,02% SO_3.

Der essigsäurehaltige Körper müßte folgende prozentische Zusammensetzung haben:

41,58% Quecksilber, 2,9% Stickstoff, 16,65% SO_3 und 12,27% Essigsäure. Die gefundenen Analysenwerte liegen bis auf den Wert für Stickstoff zwischen den für diese beiden Körper errechneten Werten.

Der weiße Körper reagierte jedoch immer intensiv mit Schwefelammonium, und es wäre bei den beiden oben angegebenen Formeln gar nicht zu verstehen, warum der Körper mit Schwefelammonium reagieren soll. Es ist nun noch zu berücksichtigen, daß die Amidogruppe die Tendenz hat, mit der SO_3H-Gruppe ein inneres Salz zu bilden. Da nun bei der Darstellung des Präparates aus dem Natriumsalz sämtliches Natrium abgespalten wird, während bei der Darstellung des entsprechenden Präparates aus der Naphtolsulfonsäure selbst in ziemlich stark essigsaurer Lösung stets das Natriumsalz entsteht, so muß wohl angenommen werden, daß auch bei

dieser Reaktion innere Salzbildung stattfindet. Es kommt hinzu, daß die Amidogruppe Neigung hat, mit Quecksilber Komplexverbindungen einzugehen, so daß also aus dem zunächst gebildeten Quecksilbersalz bei der Umlagerung während des Kochens nicht nur ein Einschwenken des Quecksilbers in den Kern stattfinden wird, vielmehr wird es auch einen Teil seiner Affinität an den Stickstoff absättigen, während dieser teilweise mit der SO_3H-Gruppe ein inneres Salz bildet. Über die Berechtigung einer derartigen Annahme ist bereits im theoretischen Teile gesprochen worden. Es müßte also neben den oben beschriebenen Körpern noch ein dritter entstehen können, dessen Formel folgendermaßen zu schreiben ist:



Seine prozentische Zusammensetzung müßte folgende sein: 47,51% Quecksilber, 19,02% SO_3, 3,33% Stickstoff. Die gefundenen Analysenwerte lassen also ein Gemisch der drei angegebenen Körper zu. Dieser dritte Körper müßte nun infolge seiner Quecksilberstickstoffbindung mit Schwefelammonium reagieren. Dadurch wäre auch dieses Verhalten des Körpers erklärt. Es ist nun noch die Reaktion mit Natronlauge zu erörtern, die nur eine weitere Bestätigung des bis jetzt Gesagten ergibt.

Läßt man zu der heißen Mischung, die durch Kochen des Quecksilbersalzes entstanden ist, Natronlauge fließen, so entsteht eine in der Hitze farblose Lösung, die beim Erkalten intensiv gelb wird und einen gelben Körper ausfallen läßt. Nach kurzem Stehen krystallisiert dann ein farbloser Körper aus. Filtriert man den gelben Körper ab, ehe der farblose zu krystallisieren beginnt, so kann man feststellen, daß der gelbe Körper mit Schwefelammonium intensiv reagiert, während der farblose das nicht tut. Die Formeln für die Einwirkung der Natronlauge sind bereits im theoretischen Teile ausführlich angegeben worden. Sie erklären das Entstehen zweier verschiedener Körper aus dem Gemisch, dessen Analyse oben angegeben ist.

Die Reindarstellung des gelben Körpers stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil er recht unbeständig ist, sich nur schlecht abfiltrieren läßt und während des Filtrierens häufig der farblose Körper zu krystallisieren beginnt. Immerhin konnte der gelbe Körper nach dem folgenden Verfahren mehrmals rein dargestellt und analysiert werden. Beim Aufbewahren zersetzt er sich auch bei Luftabschluß ziemlich rasch unter Annahme einer schmutziggrauen Farbe. Löst man solchen zersetzten Körper in Wasser auf, so bleibt ein unlöslicher schwarzer, stark quecksilberhaltiger Körper zurück (Quecksilberoxydul), während eine tief dunkelbraune Lösung entsteht, die durch Zinnchlorür entfärbt werden kann und auf Zusatz von Eisenchlorid wieder rotbraune Farbe annimmt.

Zur Darstellung löst man 5,6 g naphtylaminsulfonsaures Natrium in 125 ccm siedendem Wasser und fügt eine heiße Lösung von 6,4 g Quecksilberacetat in 25 ccm Wasser hinzu. Man kocht nun einige Minuten lang und gibt dann tropfenweise Natronlauge bis eben zur Lösung zu. Nun wird rasch auf etwa 70° abgekühlt und der gelbe Körper durch Hinzufügen von 150 ccm Alkohol ausgefällt. Man kühlt rasch unter Schütteln vollständig ab und saugt dann den Niederschlag durch ein großes Filter ab. Aus der Mutterlauge kann man dann noch den weißen Körper erhalten. Nach sorgfältigem Auswaschen des gelben Körpers mit 50prozent. Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther erhält man ihn als feines Pulver von etwa eigelber Farbe, das man zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure trocknet. Frisch bereitet löst sich der Körper in Wasser mit gelber Farbe auf. Stellt man sich eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung her und fügt dann reichlich konzentrierte Natronlauge hinzu, so tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Mercurooxyd ein, in der überstehenden Flüssigkeit krystallisiert dann der weiße Körper.

Quecksilberbestimmung.

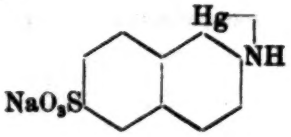
Angewendet 0,2479 g, gefunden 0,1296 g HgS = 45,05% Hg.

Angewendet 0,4760 g, verbraucht 21,44 ccm n/10 Rhodan = 45,1% Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3450 g, gefunden 0,0568 g Na_2SO_4 = 5,3% Na.

Für eine Formel



berechnen sich 45,15% Quecksilber und 5,2% Natrium. Der gelbe Körper hat also die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung.

Um den farblosen Körper darzustellen, verfährt man zunächst genau so wie bei der Darstellung des gelben Körpers, fügt aber einen reichlichen Überschuß von Natronlauge hinzu. Man läßt dann von selbst erkalten, wobei dann zunächst etwas gelber Körper ausfällt, der sich ziemlich rasch unter Schwärzung zersetzt. In der Hauptsache krystallisiert beim Erkalten der farblose Körper aus, der jedoch noch nicht rein weiß ist. Durch Umkrystallisieren aus schwach alkalischem Wasser, worin der Körper in der Hitze sehr leicht löslich ist, kann man ihn rein weiß erhalten. Er löst sich in Wasser, verdünntem Alkohol und verdünnten Alkalien. In wäßriger Lösung reagiert er nicht mit Schwefelammonium. Setzt man Essigsäure zu der wäßrigen Lösung, so fällt ein weißer gallertiger Körper, der mit Schwefelammonium reagiert. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,1959 g, verbraucht 8,095 ccm n/10 Rhodan = 41,3% Hg.
Angewendet 0,4546 g, verbraucht 19,03 ccm n/10 Rhodan = 41,9% Hg.
Angewendet 1,0866 g, verbraucht 44,87 ccm n/10 Rhodan = 41,3% Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2424 g, gefunden 0,0358 g Na_2SO_4 = 4,8% Na.
Angewendet 0,6774 g, gefunden 0,0998 g Na_2SO_4 = 4,8% Na.
Angewendet 0,5518 g, gefunden 0,0805 g Na_2SO_4 = 4,8% Na.

Schwefelsäurebestimmung.

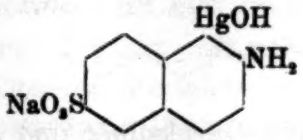
Angewendet 0,2553 g, gefunden 0,0480 g $BaSO_4$ = 16,1% SO_3.

Verbrennung.

Angewendet 0,2844 g, gefunden 0,2616 g CO_2, 0,0504 g H_2O = 24,8% C, 2,0% H.

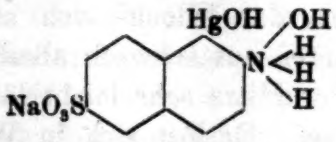
Angewendet 0,2166 g, gefunden 0,1926 g CO_2, 0,0336 g H_2O = 25,1% C, 1,8% H.

Die einzelnen Werte stimmen untereinander gut überein. Als Formel für diesen Körper wäre nun vorauszusetzen gewesen:



Die prozentische Zusammensetzung dieses Körpers stimmt jedoch nicht mit den gefundenen Werten überein. Übereinstimmung findet erst dann statt, wenn wir einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser annehmen. Dann berechnen sich folgende Werte: 41,75 % Quecksilber, 4,8 % Natrium, 16,7 % SO_3, 25,05 % C und 2,1 % H.

Da nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum Krystallwasser kaum mehr vorhanden sein kann, so muß 1 Mol. Konstitutionswasser angenommen werden. Eine Formel



kann nicht ohne weiteres befürwortet werden, da Beweise für eine OH-Gruppe am Stickstoff nicht vorhanden sind.

Verhalten der Quecksilberderivate der Naphtylaminsulfonsäure gegen Halogensalze.

Aus allen drei Verbindungen machen Halogensalze, selbst Chlornatrium sofort Quecksilber frei. Setzt man zu dem ersten farblosen Körper Kochsalzlösung zu, so tritt natürlich, da der Körper an sich sauer reagiert, zunächst kein freies Alkali auf. Hat man aber vorher etwas Alkali bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion zugegeben, so tritt nach Zusatz von Kochsalzlösung sofort intensiv alkalische Reaktion auf. Setzt man zu einer Ausschüttelung dieses weißen Körpers tropfenweise verdünnte Jodkalilösung hinzu, so wird zunächst gelbes Quecksilberjodid abgeschieden, das sich dann in einem Überschusse von Jodkali farblos auflöst. Eine quantitative Verfolgung der Reaktion ist bei diesem Körper deshalb nicht angebracht, da er ja auf keine einheitliche Formel zurückzuführen ist.

Der gelbe Körper reagiert intensiv mit allen Halogensalzen

unter Alkaliabspaltung. Auch er ist seiner Zersetzlichkeit halber nicht genauer untersucht worden.

Der farblose, aus alkalischer Lösung erhaltene Körper schließlich reagiert ebenfalls mit allen Halogensalzen unter Abspaltung von Alkali. Es könnte zunächst angenommen werden, daß es sich nur um eine Reaktion der HgOH-Gruppe mit dem Halogensalz handele, wobei ebenfalls alkalische Reaktion auftreten müßte. Daß dies aber nicht allein der Fall ist, geht daraus hervor, daß die freigemachten Mengen Alkali durchaus nicht gleich, sondern entsprechend dem Halogensalze abgestuft sind. $^1/_{1000}$ Mol. des Körpers wurde mit je $^1/_{1000}$ Mol. Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium zur Reaktion gebracht. Das Chlorkalium machte 2,98 ccm n/10 Kalilauge, das Bromkalium 6,71 ccm und das Jodkalium 10,2 ccm frei.

Es besteht ein Unterschied zwischen der Reaktion von Jodkali mit diesem Präparat und mit Naphtolderivaten. Bei diesen wurde stets Quecksilberjodid abgeschieden. Hier ist das nicht der Fall. Der Grund dafür dürfte wohl in der Neigung der Amidogruppe liegen, mit Quecksilbersalzen komplexartige Verbindungen einzugehen. Die Abspaltung von Quecksilberjodid tritt sofort ein, wenn man zu dem Reaktionsgemisch tropfenweise verdünnte Essigsäure zufügt. Sobald ein gewisser Neutralisationsgrad erreicht ist, scheidet sich dann das Quecksilberjodid aus, ähnlich wie man aus alkalischen Lösungen von Quecksilberjodid-Jodkali durch Zusatz von verdünnten Säuren Quecksilberjodid abscheiden kann.

Da also das Quecksilberhalogensalz hierbei dem Reaktionsgemisch nicht entzogen wird, so wird natürlich hier erst recht die Reaktion nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen können.

Der Nachweis der Stellung des Quecksilbers konnte durch Kuppelung mit Diazosulfanilsäure erbracht werden. Während die Lösung des aus alkalischer Flüssigkeit erhaltenen weißen Körpers mit Schwefelammonium nicht reagierte, wurde die Farblösung intensiv geschwärzt. Es muß sich also das Quecksilber in α_1-Stellung befunden haben.

Die Einführung eines zweiten Atoms Quecksilber in die 3,6-Naphtylaminsulfonsäure war nicht möglich. Zu der Lösung eines Moleküls oxymercurinaphtylaminsulfonsauren Natrium wurde die Lösung eines Moleküls Quecksilberacetat hinzugefügt.

Es entstand eine gelbe Lösung, die leicht zu einem Gel erstarrte. Durch Natronlauge ging das Gel mit tief dunkelroter Farbe in Lösung. Alle diese Lösungen wurden von Schwefelammonium sofort geschwärzt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die rote alkalische Lösung schied sich zunächst ein roter, bald mißfarbig gelbbraun werdender, schwerer Körper ab, der in Wasser und Natronlauge unlöslich war, sich dagegen in Säuren leicht auflöste.

Es konnte festgestellt werden, daß ganz ähnliche Lösungen entstanden, wenn man an Stelle der berechneten Menge Quecksilberacetat willkürliche Mengen (mehr oder weniger) hinzufügte, so daß also eine Substitution nicht erfolgt sein kann.

Mercurierung der Monomethylamidonaphtalin-6-sulfonsäure.

1 Mol. der freien Säure wurde mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in das Alkalisalz übergeführt, dann wurde die Lösung eines Moleküls Quecksilberacetat hinzugefügt. Nach Zugabe von etwas Essigsäure trat klare Lösung ein. Die Lösung war gelb gefärbt und zersetzte sich beim Erwärmen unter Schwarzfärbung und Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Die überstehende Flüssigkeit ließ auf Zusatz von Natronlauge Quecksilberoxydul ausfallen und wurde von Schwefelammonium intensiv geschwärzt. Das Präparat liefert also kein Quecksilberderivat, sondern wird durch Quecksilberacetat oxydiert, wobei das Quecksilber selbst zu Mercurosalz und metallischem Quecksilber reduziert wird.

Mercurierung der β-Dimethylamidonaphtalin-6-sulfonsäure.

2,7 g des Natriumsalzes wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberacetat in 50 ccm Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war, hinzugefügt. Es entstand eine weiße Krystallisation, die nach 2 Stunden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Der so behandelte Körper reagierte sowohl mit Natronlauge als mit Schwefelammonium unter Schwärzung.

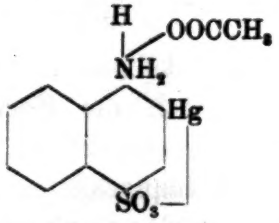
Wiederholt man den Versuch unter Weglassung des Essigsäurezusatzes, so entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der

ein gelber, in Wasser kaum löslicher Körper ausfällt. Er reagiert sofort mit Schwefelammonium. In Essigsäure ist der Körper außerordentlich leicht farblos löslich, die Lösung wird sowohl von Natronlauge, als auch von Schwefelammonium sofort geschwärzt. Kocht man ein Gemisch der Lösungen des Natriumsalzes mit Quecksilberacetat, so tritt vollständige Zersetzung ein. Es fällt metallisches Quecksilber aus. Die überstehende Flüssigkeit ist intensiv rot gefärbt und enthält kein Quecksilber mehr.

Auch dieses Präparat wird durch Quecksilberacetat nur oxydiert, ohne daß der Eintritt von Quecksilber in den Kern erfolgt.

Mercurierung der Naphtionsäure.

Die Naphtionsäure zeigt in ihrem Verhalten bei der Mercurierung viel Ähnlichkeit mit der β-Naphtylamin-6-sulfonsäure. Vereinigt man die Lösung des Natriumsalzes der Naphtionsäure mit einer Lösung von Quecksilberacetat in der Kälte, so fällt auch wieder ein weißes, äußerst fein verteiltes Quecksilbersalz aus. Beim Kochen des Reaktionsgemisches findet dann wiederum ein Umlagerung statt. Jedoch löst sich der nunmehr entstandene Körper auf Zugabe von Eisessig und Natriumacetat auf. Beim Erkalten krystallisiert ein farbloser Körper aus, der von Natronlauge unter ganz geringfügiger Schwärzung farblos gelöst wird. Eine Gelbfärbung ist nicht zu beobachten. Die Lösung des Körpers reagiert mit Schwefelammonium zunächst nur ganz schwach, nach kurzer Zeit aber intensiver. Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man diesem Körper die Formel zuschreibt



Für diese Formel berechnen sich 41,6 % Quecksilber.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3512 g, verbraucht 14,46 ccm n/10 Rhodan = 41,2 % Hg.

Natrium konnte nicht nachgewiesen werden.

Der gefundene Wert stimmt mit dem berechneten überein.

Stellt man aus dem mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisierenden Natriumsalz in derselben Weise wie bei der β-Naphtylamin-6-sulfonsäure durch Kochen der Lösungen äquimolekularer Mengen Natriumsalz und Quecksilberacetat den weißen Körper her und fügt zu der heißen Lösung Natronlauge, bis eben Lösung eintritt, so ist die Flüssigkeit anfangs farblos, beim Erkalten tief gelb gefärbt. Es fällt wiederum zunächst ein gelber Körper aus, der ebenfalls sehr leicht zersetzlich ist. In der Hauptsache krystallisiert in Nadelbüscheln ein weißer Körper aus. Wendet man zur Darstellung eine verdünnte Lösung (6,4 g naphtionsaures Natrium, 6,4 g Quecksilberacetat, je 150 ccm Wasser) und einen reichlichen Überschuß von Natronlauge an, so krystallisiert ausschließlich der farblose Körper aus. Dieser reagiert nicht mit Schwefelammonium und gleicht in seinem Verhalten gegen Halogensalze vollkommen dem oxymercuri-β-naphtylamin-6-sulfonsauren Natrium. Zur Analyse wurde er über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, wobei der Körper eine kanariengelbe Farbe annahm. Auf Zugabe von Wasser geht diese gelbe Farbe wieder in Weiß über.

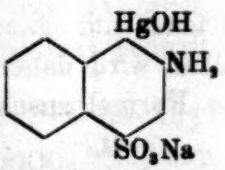
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,2548 g, verbraucht 11,1 ccm n/10 Rhodan = 43,5 % Hg.
Angewendet 0,6696 g, verbraucht 28,8 ccm n/10 Rhodan = 43,3 % Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2438 g, gefunden 0,0376 g Na_2SO_4 = 5 % Na.

Für eine Formel



berechnen sich 43,4 % Quecksilber und 4,99 % Natrium. Der Körper hat also die durch die Formel angegebene Konstitution.

Die Darstellung eines Diquecksilberderivates gelingt ebenso wenig wie bei der β-Naphtylaminsulfonsäure. Auch hier entstehen wieder gelbe Lösungen, die mit Alkali eine gelbrote Farbe annehmen. Die Farben sind weniger intensiv als bei der β-Naphtylaminsulfonsäure, im übrigen kann aber dasselbe Verhalten festgestellt werden.

Mercurierung der 1,5-Naphtylaminsulfonsäure.

Als Ausgangsmaterial lag die ziemlich unreine freie Säure vor. Da aber eine Reinigung nicht zu erwarten war, wurde das unreine Präparat zur Darstellung verwendet. 2,4 g der freien Säure wurden in 25 ccm Wasser und möglichst wenig Natronlauge gelöst, dann verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugegeben und eine Lösung von 6,4 g Quecksilberacetat in 25 ccm Wasser hinzugefügt. Es fällt ein fein verteilter kanariengelber Körper aus. Dieser ist in warmem Eisessig löslich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Mit Natronlauge entsteht eine tief dunkelgelbe Lösung, aus der jedoch auch durch einen Überschuß von Natronlauge kein Körper abzuscheiden ist, vielmehr zersetzt sich die alkalische Lösung bei einigem Stehen unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul. Mit Schwefelammonium reagiert der gelbe Körper nicht. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

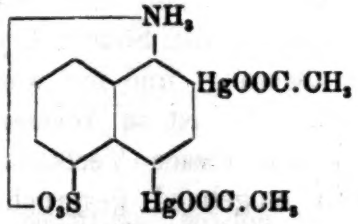
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,1886 g, verbraucht 9,97 ccm n/10 Rhodan = 52,8% Hg.
Angewendet 0,3210 g, verbraucht 16,98 ccm n/10 Rhodan = 52,9% Hg.
Natrium war nicht nachweisbar.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,5394 g, verbraucht 16,1 ccm n/10 KOH = 16,4% Essigsäure.

Für eine Formel



berechnen sich 54,1% Quecksilber und 15,97% Essigsäure. Der gefundene Wert für Quecksilber ist etwas über 1% niedriger als der berechnete. Trotzdem darf wohl angenommen werden, daß die Bildung eines Diquecksilberderivates von der obigen Formel stattgefunden hat.

Ein Monoquecksilberderivat dieser Säure war nicht darstellbar, ebenso wie ja das α-Naphtylamin nur ein Diqueck-

silberderivat lieferte. Gegen Halogensalze ist der Körper sehr reaktionsfähig. Schon der Zusatz von Kochsalz bewirkt, daß der Körper mit Schwefelammonium intensiv reagiert. Da der Körper eine freie Sulfonsäuregruppe enthält, so muß von dem etwa freiwerdenden Alkali eine entsprechende Menge zur Neutralisation dieser Sulfonsäuregruppe verbraucht werden, und zwar muß bei Anwendung $^1/_{1000}$ g-Mol. des Körpers von dem freiwerdenden Alkali so viel zur Neutralisation der Sulfonsäuregruppe verbraucht werden, wie 10 ccm einer n/10 Lösung entspricht. Wenn man das berücksichtigt, so verläuft die Reaktion mit Jodkalium völlig und mit Bromkalium annähernd quantitativ. Denn es wurden zur Titration des Alkalis verbraucht bei Chlornatrium 3,1 ccm, bei Bromkalium 7,1 ccm und bei Jodkalium 10,8 ccm.

Mercurierung der Naphtalinsulfonsäuren.

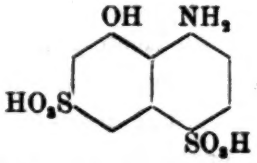
Die Natriumsalze beider Säuren krystallisieren mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Es wurden je 12 g dieser Natriumsalze in 100 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 16 g Quecksilberacetat in 50 ccm Wasser und 25 ccm 30 prozent. Essigsäure hinzugefügt. In beiden Fällen fiel sofort ein sehr schwerer weißer Körper aus, der mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd reagiert. Durch Zugabe von Eisessig wurde der Körper wieder in Lösung gebracht und nun durch Zusatz von Natronlauge die Essigsäure so weit abgestumpft, daß die Lösung noch klar blieb, dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Bei beiden Säuren krystallisierte ein weißer Körper aus, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Er ist in Wasser recht leicht löslich. Über die Konstitution dieser Verbindungen ist bereits im theoretischen Teile eingehend gesprochen worden. In verdünnten Lösungen verhält er sich wie ein locker gebundenes Quecksilber enthaltendes Derivat. In konzentrierten Lösungen zeigt er das Verhalten eines Quecksilber in komplexartiger Bindung enthaltenden Körpers. In der Hitze verhält sich die konzentrierte Lösung wie die Lösung eines Quecksilbersalzes.

Versuche zur Mercurierung von 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfonsäure (K-Säure).

Die rohe K-Säure (saures Natriumsalz) wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser, Absaugen der abgeschiedenen weißen, verfilzten Krystallnadeln, Waschen derselben mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator rein gewonnen. Die ausgeführten Natriumbestimmungen ergaben:

0,2317 g lieferten 0,0437 g Na_2SO_4 = 6,1 % Na } zwei Darstellungen.
0,2166 g lieferten 0,0402 g Na_2SO_4 = 6,0 % Na }

	Gefunden:		Berechnet:	
	1.	2.	saures Salz	neutrales Salz
Na	6,1	6,0	6,6	12,7 %



Mol.-Gew. = 341,2.

Das so erhaltene Präparat ist rein weiß, in Wasser völlig farblos mit blauvioletter Fluoreszenz löslich. Mit einem Tropfen Eisenchloridlösung färbt sich die wäßrige Lösung der K-Säure gelbgrün, mit einem Überschuß von Eisenchlorid schmutzig grünbraun. Die K-Säure oxydiert sich an der Luft beim Trocknen, schnell bei 100°, langsam bei Zimmertemperatur unter Braunfärbung.

Vgl. hierzu: 1. Winther, Patente der organischen Chemie, Bd. 1, S. 714, 772; Bd. 2, S. 1131, Gießen 1908. 2. D.R.P. 80741 (vgl. Winther, Bd. 1, S. 878). 3. F. 7978 versagtes Patent (vgl. Winther, Bd. 1, S. 870). 4. Amerik. P. 563382. 5. Engl. P. 17141 C/1893. 6. Französ. P. 237872. 7. Russ. P. 160/1897. 8. D.R.P. 108848.

Von den Eigenschaften, welche für die später zu erörternden Reaktionen der K-Säure von Interesse sind, sei noch hervorgehoben, daß die K-Säure mit Diazoverbindungen in saurer Lösung in Orthostellung zur Aminogruppe, in alkalischer Lösung in Orthostellung zur Hydroxylgruppe zu Azofarbstoffen kuppelt. Die Haftfestigkeit der Aminogruppe im Molekül der K-Säure ist eine relativ geringe, da durch Erhitzen der K-Säure mit verdünnten Alkalien Ammoniak ab-

gespalten wird und 1-8-Dioxynaphtalin-4-6-disulfonsäure entsteht (vgl. D.R.P. 80741).

Um kernsubstituierte Quecksilberderivate der K-Säure darzustellen, wurden eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt, die, wie aus der umfangreichen Literatur ersichtlich war, bei anderen Verbindungen zum Ziele geführt hatten. Obwohl es nicht gelang, das erstrebte Ziel zu erreichen (nämlich eine Mercuriverbindung der K-Säure darzustellen, bei der Quecksilber in fester Bindung mit einem Kernkohlenstoffatom des Naphtalinringes sich befand), so waren doch die dabei gemachten Beobachtungen so interessante, daß sie der Mitteilung wert scheinen.

1. Versuch. 3,4 g des sauren Natriumsalzes der K-Säure werden in 50 ccm heißem dest. Wasser gelöst, ebenso 3,2 g Mercuriacetat (Kahlbaumsches reinstes mercurosalzfreies) in 50 ccm dest. Wasser. Beide Lösungen werden in Eis gekühlt. Dann wird unter Umschwenken die Lösung des Mercuriacetats in die der K-Säure gegossen und mit wenig Wasser der Kolben, welcher das Mercurisalz enthielt, nachgespült. Bevor das intensiv gelb gefärbte Reaktionsgemisch zu einem festen gelben Gel erstarrt, wird unter energischem Schütteln 20prozent. Natronlauge (halogenfrei) zugesetzt. Die ersten Tropfen Natronlauge leiten eine Gelbildung ein, dann färbt sich der Kolbeninhalt tief rot, es entsteht eine orangerote Lösung, in der noch rote Flocken schwimmen, welche sich allmählich völlig lösen. Der weitere Zusatz von Natronlauge führt dann zur vollständigen Entfärbung der vorher tief orangeroten Lösung. Ein großer Überschuß von Natronlauge ist zu vermeiden. Von etwa noch ungelösten Flöckchen, die bei korrekter Herstellung des Präparates nicht vorhanden sein sollen, wird abfiltriert und das Filtrat, welches völlig farblos bis höchstens schwach gelblich, nie aber braun sein soll, mit dem gleichen Volumen 96prozent. Alkohol versetzt. Das Gemisch wird nun in einen verschließbaren, mit Gaszu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben gebracht. Dieser wird in Eis gestellt und ein Strom reinen Kohlendioxyds durch die Flüssigkeit geleitet. Die Flüssigkeit wird gelblich, scheidet gelbe Flocken ab, welche orangefarben und endlich tief rot werden. Sobald die Farbe sich nicht mehr ändert und die Hauptmenge des Präpa-

rates ausgefallen ist, wird die Kohlendioxydzuleitung unterbrochen.

Zu der nun folgenden Filtration ist schon vorher ein gehärtetes, mit Alkohol angefeuchtetes Filter unter einer doppelt tubulierten Glasglocke aufgestellt worden, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen ist. Der in der Kuppel der Glocke befindliche Tubus ist mit einem Tropftrichter armiert, der mit seinem unteren Ende über dem Filter endigt. Der andere Tubus befindet sich seitlich unten in der Glocke und ist durch einen Glashahn verschlossen. Nachdem durch reines Kohlendioxyd die Luft aus der Glocke vollständig verdrängt ist, wird das Reaktionsgemisch durch den Tropftrichter auf das in der Kohlendioxydatmosphäre befindliche Filter gebracht, dann beide Hähne verschlossen. Wenn die gelb gefärbten Mutterlaugen, die noch geringe Mengen des Quecksilberpräparates gelöst enthalten, abgelaufen sind, wäscht man — stets unter Kohlendioxydatmosphäre — mit eisgekühltem 50prozent. Alkohol nach.

Der von dem Filter gesammelte Niederschlag wird schnell auf einen Saugtrichter gebracht und es wird kurz mit der Vorsicht abgesaugt, daß nie Luft durch das Präparat tritt.

Der so erhaltene rote Körper wird nun sofort im Exsiccator, der zuerst mit Chlorcalcium, später mit Phosphorpentoxyd beschickt ist, getrocknet, indem man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt und dann evakuiert.

Diese recht umständliche Versuchsanordnung erwies sich als notwendig, da einmal der rote ausgeflockte Körper an der Luft sehr schnell unter Braunfärbung sich zersetzt, dann aber auch infolge der außerordentlich feinen Verteilung des Niederschlags ein direktes Absaugen desselben unmöglich ist.

Das so erhaltene Präparat ist ein orangefarbenes Pulver, das auch bei sorgfältigstem Abschluß der Luft sich sehr schnell unter Braunfärbung zersetzt.

Reaktionen: Die zuerst beim Vereinigen der auf etwa 0° abgekühlten Lösungen des Mercuriacetats und der K-Säure entstandene gelbe Lösung erstarrt bald zu einem gelben Gel. Vereinigt man die Lösungen bei Zimmertemperatur, so entsteht das Gel fast momentan. In viel Wasser ist das Gel sehr schwer löslich, mit Schwefelammonium wird es sofort tief

schwarz, erhitzt entsteht eine braunrote Lösung unter Abscheidung metallischen Quecksilbers.

Die Lösung des Gels durch Natronlauge ist völlig farblos und gibt mit Schwefelammonium sofort Quecksilbersulfid. Dagegen verträgt die Lösung längeres Kochen ohne Zersetzung. Durch Alkohol kann man daraus einen weißen Körper in Flocken fällen, dessen Reindarstellung jedoch unmöglich ist, da er schon an der Luft zum Teil in einen roten Körper übergeht.

Essigsäure im Überschuß zugesetzt gibt zuerst rote Flocken, dann eine klare gelbe Lösung.

Durch Neutralisation mit Essigsäure oder durch Einleitung von Kohlendioxyd in die farblose Lösung des Gels in Natronlauge — welch letzteres Verfahren zur Darstellung benutzt wurde — entsteht ein quecksilberjodidfarbener Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trocknen orangefarben ist.

Der auf diese Weise frisch bereitete Körper ist in Wasser leicht mit intensiver Orangefarbe löslich. Die Lösung reagiert sofort mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. Durch Lösungen von Natriumcarbonat, durch Natronlauge, Kalilauge, wäßriges Ammonik wird die Lösung entfärbt; Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumacetat lassen die Farbe unbeeinflußt oder bewirken nur eine schwache Aufhellung derselben. Entfärbend aber wirken wieder Chlorwasserstoffsäure und Lösungen von Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium, Rhodankalium, Cyankalium; während Schwefelsäure oder Salpetersäure, in geringen Mengen zugesetzt, die Farbe nur aufhellen und nur ein größerer Zusatz ein völliges Verschwinden der Farbe veranlaßt, wird selbst durch Eisessig die Orangefarbe nur nach Gelb verschoben, ohne auch bei höherer Säurekonzentration sie ganz zum Verschwinden zu bringen.

Durch Phenolphtalein wird in der orangefarbenen Lösung keine alkalische Reaktion angezeigt. Setzt man nun jedoch die neutralen Lösungen von Kaliumjodid, -bromid oder -chlorid zu, so tritt unter Verschwinden der Orangeeigenfarbe der Lösung eine intensive Rotfärbung des Phenolphtaleins — also alkalische Reaktion — auf. Die Menge des frei werdenden Alkalis ist abhängig von dem jeweiligen Quecksilbergehalt des

Präparates, und da dieses in seiner Zusammensetzung inkonstant ist — wie die Analysen zeigen werden —, so sind auch die durch Titration des frei werdenden Alkalis erhaltenen Werte Schwankungen unterworfen. Bei der Betrachtung des Aufbaues der Quecksilberverbindungen der K-Säure werden wir hierauf noch näher zurückkommen müssen.

Die neutrale oder schwach essigsaure Lösung der Verbindung zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur beim Stehen an der Luft, schnell beim Kochen, unter Quecksilbermetallabscheidung und Rotbraunfärbung der Flüssigkeit. Filtriert man vom Quecksilber ab und fällt mit Alkohol–Äther, so entsteht ein tiefbrauner Niederschlag, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Die braune Lösung wird durch Zinkstaubsalzsäure reduziert und farblos. Oxydation der so entfärbten Lösung z. B. mit Eisenchlorid erzeugt wieder die ursprüngliche braune Farbe. Wahrscheinlich handelt es sich um ein chinonartiges Oxydationsprodukt der K-Säure.

Es wurde eine große Zahl von Mercuriderivaten der K-Säure nach genau der gleichen Vorschrift dargestellt, doch gelang es nie, Präparate von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Bei Verwendung von 1 Mol. Mercuriacetat auf 1 Mol. K-Säure schwankt der Quecksilbergehalt der erhaltenen Verbindungen zwischen 35 und 43% Quecksilber; z. B.:

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,4052 g, verbraucht 16,94 ccm n/10 Rhodan = 41,8% Hg.
Angewendet 0,4070 g, verbraucht 15,24 ccm n/10 Rhodan = 37,4% Hg.
Angewendet 0,4222 g, verbraucht 15,92 ccm n/10 Rhodan = 37,7% Hg.
Angewendet 0,3132 g, verbraucht 12,35 ccm n/10 Rhodan = 39,4% Hg.
Angewendet 0,4302 g, gefunden 0,2014 g HgS = 40,4% Hg.

Die ausgeführten Natriumbestimmungen ergaben gleichfalls sehr stark schwankende Werte; z. B.:

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2302 g, gefunden 0,0470 g Na_2SO_4 = 6,6% Na.
Angewendet 0,3388 g, gefunden 0,0770 g Na_2SO_4 = 7,4% Na.
Angewendet 0,1654 g, gefunden 0,0622 g Na_2SO_4 = 12,2% Na.

Innerhalb dieser Grenzen bewegten sich auch die übrigen Werte für Natrium.

2. Versuch. 3,4 g K-Säure und 2,7 g Mercurichlorid werden zusammen in 50 ccm heißem Wasser aufgelöst, die

Lösung filtriert und mit Eis gekühlt. Die so erhaltene Lösung ist farblos oder schwach gelblich (bei Versuch 1 mit Mercuriacetat entstand ein gelbes Gel). Sobald die Lösung vollständig erkaltet ist — aber noch vor der Abscheidung von Mercurichloridkrystallen — wird eine konzentrierte Lösung NaOH, Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ zugesetzt. Bei Verwendung von NaOH oder Na_2CO_3 ist eine den beiden Chloratomen des $HgCl_2$ und der freien Sulfonsäuregruppe der K-Säure entsprechende Menge zu nehmen. Von $NaHCO_3$ ist zweckmäßig ein Überschuß zu verwenden und der fein gepulverte Körper in Substanz in die Lösung einzutragen.

Die Lösung wird (bei Verwendung der Carbonate unter CO_2-Entwicklung) tief orangefarben und scheidet nach einigem Stehen in Eis in Kohlensäureatmosphäre bald ein karminrotes Pulver ab. Dieses läßt sich bei Verwendung von NaOH oder Na_2CO_3 nur sehr schwer aus der Flüssigkeit abtrennen. Leicht gelingt dies jedoch bei Anwendung von $NaHCO_3$. Es wird abgesaugt, mit eisgekühltem 50prozent. Alkohol gewaschen, dann mit 96prozent. Alkohol und endlich über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Auf diese Weise entsteht ein sehr schön karminrotes Pulver, das sehr viel stabiler als das im Versuch 1 erhaltene Präparat ist. Im Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht hingegen farblos in verdünnten Alkalien. In seinen Reaktionen schließt sich das Präparat durchaus dem in Versuch 1 erhaltenen an. Es unterscheidet sich von ihm aber durch seine schwere Löslichkeit im Wasser, durch seine Farbe und, wenn es noch chlorhaltig ist, durch die Entfärbung seiner wäßrigen Lösung durch Essigsäure.

Sehr wahrscheinlich aber entstehen im Versuch 1 und 2 die gleichen Präparate; es wurden folgende Versuche angestellt, um dies zu prüfen:

a) Wird das Präparat nach der Vorschrift dargestellt, welche im Versuch 1 angegeben ist, wird aber vor dem Einleiten des CO_2 in die farblose alkalische Lösung an Stelle von Alkohol Chlornatriumlösung zugefügt, so entsteht ein ebenso tief rot gefärbtes Präparat wie nach Versuch 2. Chlornatrium schien in diesem Falle nur als Fällungsmittel zu wirken. Der Körper fiel in gröberer Form aus als durch Alkohol.

Dies würde vielleicht die Verschiedenheit der Wasserlöslichkeit und Farbe der Präparate erklären.

b) Eine chemische Wirkung des Chlorions zur Erklärung der genannten Unterschiede anzunehmen, besteht wohl keine Berechtigung. Es gelang, gelegentlich chlorfreie Präparate von derselben schweren Wasserlöslichkeit und der gleichen tiefroten Farbe zu erhalten, wie sie chlorhaltige aufwiesen. Das Chlor kann demnach wohl nur adsorptiv gebunden sein.

Bemerkenswert ist aber, daß stark chlorhaltige Präparate, mit Wasser angeschüttelt, sich langsam farblos lösen. Das steht im Einklang mit den Beobachtungen in Versuch 1. Die orangefarbene neutrale wäßrige Lösung wurde dort durch NaCl-Lösung entfärbt, während hier Chlornatrium von Anfang an vorhanden ist und sofort zu wirken beginnt, sobald es in Lösung geht und in Chlor- und Natriumionen zerfällt.

Auch nach Versuch 2 wurde mit $NaHCO_3$ eine ganze Reihe von Präparaten dargestellt. Konstant zusammengesetzte Körper aber konnten auch hier nicht erhalten werden.

Chlor war mitunter gar nicht, mitunter in größeren oder geringeren Mengen nachzuweisen.

Die für Natrium erhaltenen Werte zeigten bedeutende Schwankungen und waren nie übereinstimmend.

Ebenso waren die für Quecksilber gefundenen Werte sehr variabel und blieben im allgemeinen stark hinter den bei Versuch 1 gefundenen zurück. Auf dieses unvollständige Reagieren des Mercurichlorids hat schon Dimroth (Ber. 32, 758, 1899) gegenüber der guten Reaktionsfähigkeit von Mercurinitrat, -sulfat und -acetat aufmerksam gemacht. Von den für Quecksilber gefundenen Werten seien einige Beispiele angegeben:

Quecksilberbestimmung.

1. a) Angewendet 0,3660 g, verbraucht 10,37 ccm n/10 Rhodan = 28,3% Hg.

b) Angewendet 0,3624 g, verbraucht 10,25 ccm n/10 Rhodan = 28,3% Hg.

2. Angewendet 0,3624 g, verbraucht 7,08 ccm n/10 Rhodan = 19,5% Hg.

3. Angewendet 0,1546 g, verbraucht 3,66 ccm n/10 Rhodan = 23,7% Hg.

4. Angewendet 0,3568 g, verbraucht 10,49 ccm n/10 Rhodan = 29,4% Hg.

3. Versuch. Durch Verreiben des sauren Salzes der K-Säure mit Wasser und Quecksilberoxyd entsteht ein gelbrotes Gel, das mit Natronlauge zuerst tiefrot wird, dann farblos in Lösung geht.

Es gibt alle Reaktionen des früher beschriebenen Präparates.

Als Darstellungsmethode ist diese Bildungsweise unbrauchbar.

4. Versuch. Da nach allen bisher angestellten Versuchen konstant zusammengesetzte Präparate bisher nicht erhalten werden konnten, wurde in einigen neuen Versuchen das Verhältnis K-Säure zu Mercurisalz variiert.

a) 2 Mol. K-Säure und 1 Mol. $HgCl_2$ gaben nach Versuch 2 mit $NaHCO_3$ behandelt rote Präparate, welche alle Reaktionen der früher beschriebenen Körper zeigten, also auch mit Schwefelammonium reagierten. Es hatte sich also trotz des großen Überschusses an K-Säure kein quecksilbersubstituiertes Präparat gebildet (über die Schwefelammoniumreaktion als Kriterium hierfür vgl. Dimroth, Pharm. Ztg. 46, 352, 1901).

b) Bei Verwendung von 1) 2 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. K-Säure und 2) 3 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. K-Säure entstanden Reaktionsgemische, welche wieder mit Natronlauge zuerst rot gefärbt wurden, dann klar farblos löslich waren, ohne Quecksilberoxyd abzuscheiden, und sich im übrigen genau wie die früher beschriebenen Präparate verhielten.

Danach schien es, als ob die K-Säure lediglich als Schutzkolloid für Quecksilbersalze gegenüber Fällung von Quecksilberoxyd durch Alkalien wirke. Diese Anschauung reicht aber nicht aus, um die auftretenden Färbungen zu erklären, sondern für diese mußten Wechselwirkungen chemischer Natur zwischen K-Säure und Quecksilber angenommen werden.

Versetzt man z. B. eine Lösung eines Quecksilbersalzes mit einer kolloidalen Lösung organischer Körper, die als Schutzkolloide wirken — sehr gut eignet sich hierzu eine Lösung von Ozonstärke —, und macht nun mit Natronlauge alkalisch, so fällt kein Quecksilberoxyd mehr aus, sondern man erhält eine farblose kolloidale Lösung von Quecksilberoxyd bzw. Queck-

silberhydroxyd.[1]) (Diese kann unter Umständen mit Schwefelammonium keinen Niederschlag von HgS geben, wenn wenig Quecksilberoxyd und viel Schutzkolloid in der Lösung sind. Deshalb braucht aber keineswegs angenommen zu werden, daß quecksilbersubstituierte Verbindungen entstanden sind. Die bei Zusatz von Schwefelammonium auftretende graugelbe Verfärbung deutet vielmehr darauf hin, daß kolloidale Lösungen von Mercurisulfid entstehen, das man auch oft noch durch geeignete Kolloidfällungsmittel als solches ausfällen kann.)

Um einen Aufschluß über die auffallenden beobachteten Farbenerscheinungen zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurden durch Benzoylierung der K-Säure sowohl Hydroxyl- wie Aminogruppe ausgeschaltet.

Di-Benzoyl-K-Säure.

23,8 g saures Natriumsalz der K-Säure wurden in 100 ccm 14prozent. Natronlauge gelöst und 39,2 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Es wird geschüttelt, bis unter Erwärmung die Reaktion beginnt, welche durch gute Kühlung zu mäßigen ist. Am Ende der Operation ist der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Nachdem der Kolben einige Stunden lang im Eisschrank gestanden hat, wird scharf abgesaugt und mit 96prozent. Alkohol gewaschen. In den Mutterlaugen sind nur geringe Mengen des Benzoylpräparates geblieben. Das erhaltene Präparat wird heiß aus möglichst wenig (ca. 150 ccm) 96prozent. Alkohol: Wasser = 2:1 umkrystallisiert, bis in der wäßrigen Lösung des Benzoylpräparates Chlor nicht mehr nachweisbar ist. Die Mutterlaugen enthalten noch reichliche Mengen des Benzoylpräparates gelöst, die durch Zusatz gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gefällt werden können und durch erneutes Umkrystallisieren zu reinigen sind.

---

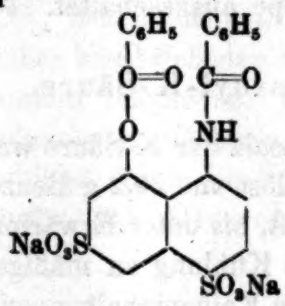
[1]) Wahrscheinlich ist noch mehr H_2O in Verbindung mit dem gelösten HgO, da Niederschläge aus kolloidalen Lösungen von z. B. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ usw. noch mehr Wasser enthalten, als ihnen nach den Hydroxydformeln zukäme (van Bemmelen, Oxydhydrate, Oxydhydrogele). Vgl. hierzu H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 2. Aufl., Leipzig 1913, S. 33.

Bei der Darstellung größerer Mengen ist es zweckmäßig, sich an die hier angegebenen Massenverhältnisse zu halten und sehr gut zu kühlen, da sonst leicht gelbbraune Klumpen entstehen und die Ausbeuten an reinem Präparat sehr schlecht werden. Das erhaltene Präparat krystallisiert in kleinen rein weißen Nadeln oder Blättchen. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Angewendet 0,2264 g, gefunden 0,4180 g CO_2 = 50,3 % C.
gefunden 0,0604 g H_2O = 3 % H.
Angewendet 0,1936 g, gefunden 0,3570 g CO_2 = 50,3 % C.
gefunden 0,0527 g H_2O = 3,0 % H.

Natriumbestimmung.
Angewendet 0,5062 g, gefunden 0,1296 g Na_2SO_4 = 8,3 % Na.

Berechnet für



M.-G. = 571,3.

	Gefunden:			Berechnet:
	1.	2.	3.	
C	50,3	50,3	—	50,4 %
H	3,0	3,0	—	2,6 „
Na	—	—	8,3	8,1 „ .

Die Dibenzoyl-K-Säure ist als Dinatriumsalz in Wasser leicht farblos löslich, die Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Mit Diazokörpern kuppelt das Präparat weder in saurer, noch in alkalischer Lösung zu Farbstoffen.

Mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali behandelt, entsteht die nur an der Aminogruppe benzoylierte K-Säure (vgl. später).

Versuche zur Mercurierung der Dibenzoyl-K-Säure.

2,9 g Dibenzoyl-K-Säure werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst und 50 ccm 96 prozent. Alkohol hinzugefügt. Ferner werden 1,6 g reinstes Mercuriacetat in 25 ccm Wasser gelöst. Die im Eisschrank abgekühlten Lösungen werden vereinigt.

Auf Zusatz von Natronlauge entsteht sofort Quecksilberoxyd, das abfiltriert und als solches nachgewiesen wurde.

Die Versuche wurden mannigfach variiert, ohne daß es gelang, ein Quecksilberderivat der Dibenzoyl-K-Säure zu erhalten. (Nur in einigen Fällen war das Quecksilberoxyd durch Natronlauge nicht mehr fällbar, besonders wenn das schon einmal gefällte Oxyd durch Essigsäurezusatz und Erwärmen wieder in Lösung gebracht worden war und versucht wurde, es von neuem mit Natronlauge zu fällen. Dann war aber stets durch die Wirkung der Natronlauge die an der Hydroxylgruppe haftende Benzoylgruppe abgespalten worden, was aus dem Auftreten einer gelben, später zu beschreibenden Färbung und — nach Alkoholzusatz — aus der Entstehung von Benzoesäureäthylester hervorgeht.)

Hieraus war ersichtlich, daß der Hydroxyl- oder Aminogruppe entweder allein oder gemeinsam mit der Sulfonsäuregruppe (inneres Komplexsalz bei Beteiligung der SO_3H-Gruppen)

a) die Wirkung auf die Farbe,

b) die Wirkung als Schutzkolloid zukommen mußte.

Um über die eventuellen verschiedenen Funktionen der Hydroxyl- oder Aminogruppe Aufschluß zu erhalten, wurde durch Verseifen der Dibenzoyl-K-Säure mit Natronlauge die Hydroxylgruppe wieder in Freiheit gesetzt.

N-Benzoyl-K-Säure.

5,8 g Dibenzoyl-K-Säure (neutrales Natriumsalz) werden in 50 ccm 96 prozent. Alkohol zu Wasser wie 2:1 heiß gelöst und der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung eine höchstkonzentrierte wäßrige Lösung von 1 g NaOH und hierauf noch 10 ccm 96 prozent. Alkohol zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief gelb. Der mit einem Kühltrichter armierte Kolben wird noch 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann bleibt er verschlossen zweckmäßig noch 42 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen (Alkohol–Ätherzusatz erzeugt in dieser Flüssigkeit eine intensiv gelbe Fällung). Nach dieser Zeit wird von neuem auf dem Wasserbade erhitzt und eine siedende Lösung von so viel Eisessig, als dem angewendeten NaOH entspricht, in 50 ccm 96 prozent. Alkohol zu-

gegeben. Dabei entfärbt sich die Flüssigkeit — meist aber nicht vollständig. Nun läßt man das Reaktionsgemisch so langsam wie möglich erkalten. Es scheiden sich zuerst feine Krystallflitter ab, bald aber erstarrt die ganze Masse zu einem Klumpen verfilzter, weißer Kryställchen. Nach dem völligen Erkalten wird abgesaugt und sorgfältig mit 96 prozent. Alkohol gewaschen. Das Präparat kann aus 96 prozent. Alkohol: Wasser = 3:1 umkrystallisiert werden.

Ausbeute: 4,6 g über Schwefelsäure getrocknetes Präparat (bleibt dabei noch etwas wasserhaltig). Theoretische Ausbeute 4,7 g. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens hat das erhaltene reine Präparat stets einen schwach gelblichen Schein.

Die nach Trocknung des außerordentlich hygroskopischen Präparates (über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht) bei der Verbrennung gefundenen Werte von

41,4% C und 3,4% H gefunden, gegen
43,7% C und 2,4% H berechnet,

ließen das Präparat noch nicht vollständig wasserfrei erscheinen. Da es sich, bei +100° an der Luft getrocknet, unter Braunfärbung zersetzt, wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuumtrockenschrank bei +50°—60° getrocknet.

Verbrennung.

Angewendet 0,2811 g, gefunden 0,4408 g CO_2 = 42,8% C.
Gefunden 0,0682 g H_2O = 2,7% H.

Die Substanz hinterließ infolge ihrer schweren Verbrennlichkeit einen Kohlerückstand im Schiffchen. Es wurde daher in dem mit pulverisiertem Bleichromat vermischten Präparat noch eine Kohlenstoffbestimmung ausgeführt.

Kohlenstoffbestimmung.

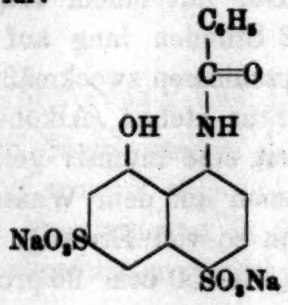
Angewendet 0,2144 g, gefunden 0,3460 g CO_2 = 44,0% C.

Die Natriumbestimmung ergab:

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,1176 g, gefunden 0,0352 g Na_2SO_4 = 9,9% Na.

Berechnet für:



M.-G. = 467,3.

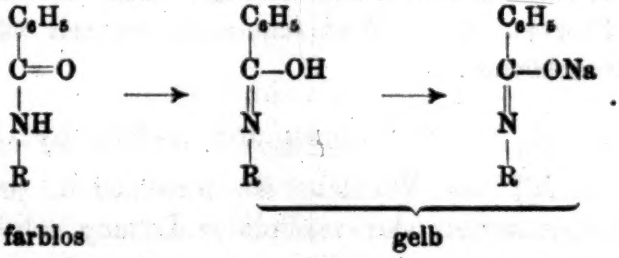
	Gefunden:				Berechnet:
C	(41,4)	42,8	44,0	—	43,7 %
H	(3,4)	2,7	—	—	2,4 „
Na	—	—	—	9,9	9,9 „

Die N-Benzoyl-K-Säure bildet als Dinatriumsalz ein weißes Krystallpulver mit schwach gelblichem Schein. Längere Zeit aufbewahrt, färbt sie sich bräunlich. Schneller tritt diese Verfärbung beim Trocknen bei 100° ein. Das Präparat ist sehr hygroskopisch und leicht in Wasser farblos löslich. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eine smaragdgrüne Färbung, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in Gelb übergeht.

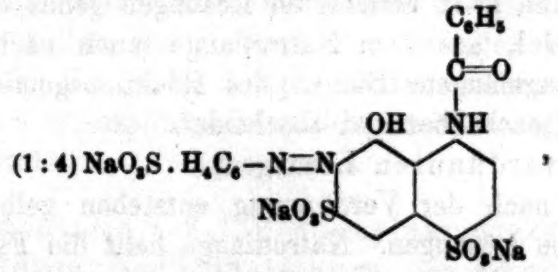
Alkalizusatz zur wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung der N-Benzoyl-K-Säure macht diese intensiv gelb. Die Gelbfärbung kann möglicherweise hervorgerufen sein

a) durch Salzbildung der freien Phenolgruppe am Naphtalinring oder

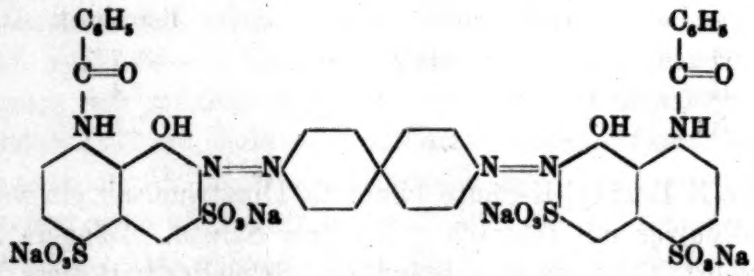
b) durch Umlagerung der Ketonimidbindung entsprechend:



In saurer Lösung kuppelt das Präparat nicht mit Disazokörpern. In schwach soda-alkalischer Lösung aber entstehen Azofarbstoffe, z. B. mit Disazosulfanilsäure ein roter



mit Tetrazobenzidin ein violetter, Baumwolle fliederfarben anfärbender, substantiver Baumwollfarbstoff:



Der aus Tetrazo-o-tolidin und N-Benzoyl-K-Säure dargestellte Azofarbstoff ist in der Nuance etwas blaustichiger violett, als der mit Hilfe von Benzidin erhaltene.

Die Darstellung der Farbstoffe geschah nach der hierfür allgemein benutzten Methodik.

Wird die Lösung der N-Benzoyl-K-Säure mit etwas Natriumnitritlösung versetzt und dann mit Essigsäure schwach angesäuert, so entsteht eine leuchtend rotgelbe Färbung der Flüssigkeit. Der hierbei entstehende Farbstoff läßt sich durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumnitrit auf eine wäßrige Lösung von 1 Mol. N-Benzoyl-K-Säure unter Zusatz von 1 Mol. Essigsäure erhalten. Durch Alkoholzusatz fällt der Körper in braunen Flocken aus. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Nitrosokörper.

Versuche zur Mercurierung der N-Benzoyl-K-Säure.

Der Ausfall der Versuche ist verschieden, je nachdem man in konzentrierter oder verdünnter Lösung arbeitet.

a) In konzentrierter Lösung:

1. Lösungen äquimolekularer Mengen Mercuriacetat und N-Benzoyl-K-Säure heiß vereinigt geben Zersetzung und Bildung von Mercurosalzen.
2. Die kalt vereinigten Lösungen geben ein tiefgelbes Gel, aus dem Natronlauge (auch nach vorherigem tagelangem Stehen des Reaktionsgemisches) sofort Quecksilberoxyd abscheidet.

b) In verdünnten Lösungen:

Je nach der Verdünnung entstehen gelbe Gele oder gelbe Lösungen. Natronlauge hellt die Farbe auf und bringt eventuell das Gel in Lösung. 96 prozent. Alkohol, zur alkalischen Lösung gesetzt, erzeugt eine weißgelbe Flockung. Leitet man nun CO_2 ein, so entstehen

intensiv gelbe Flocken, die in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Schwefelammonium nicht reagieren.

Präparate zur Analyse darzustellen gelang nicht, da in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden mußte, um überhaupt ein Mercuriderivat zu erhalten, das mit Schwefelammonium nicht reagierte. Solche Körper aber sind in Wasser sehr leicht löslich und zu ihrer Abscheidung ist so viel Alkohol notwendig, daß die erhaltenen Fällungen dann stets Soda enthalten. Diese konnte auf keine Weise davon abgetrennt werden.

Über die Beteiligung der Aminogruppe an der Farbe der Mercuri-K-Säure vermögen die Versuche mit der N-Benzoyl-K-Säure kaum etwas auszusagen, da sich nicht beurteilen läßt, inwieweit auch bei dem Zusatz des Mercurisalzes zur Lösung der N-Benzoyl-K-Säure die entstehende Gelbfärbung auf Salzbildung an der Phenolgruppe oder durch Umlagerung und Salzbildung in der Ketonimidbildung beruht (vgl. den Einfluß von Alkalizusatz auf die Lösung der N-Benzoyl-K-Säure).

Es mußte deshalb versucht werden, in anderer Weise die Aminogruppe auszuschalten.

Benzyliden-K-Säure.

Dieselbe entsteht beim Schütteln einer lauwarmen, wäßrig alkoholischen Lösung der K-Säure mit Benzaldehyd. Es ist das neutrale Natriumsalz der K-Säure zu verwenden, da sonst ein gleich zu beschreibender Akridinfarbstoff gebildet wird. Das erhaltene Präparat ist außerordentlich labil. Beim Erwärmen wird bereits wieder Benzaldehyd abgespalten, beim Ansäuern entsteht das oben erwähnte Akridin.

Es war also aussichtslos, auf diesem Wege die Aminogruppe auszuschalten, zumal auch von Brieger beobachtet wurde, daß aus der Benzyliden-2-naphtylamin-6-sulfonsäure durch den Zusatz von Quecksilbersalzen Benzaldehyd sofort wieder abgespalten wird.

8-8′-Dioxynaphtalin-1-2-1′-2′-phenylakridin-4-6-4′-6′-tetrasulfonsaures Trinatriummonoammonium.

17 g saures Natriumsalz der K-Säure werden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und mit überschüssigem Benzaldehyd

(ca. 8 g) 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. (Ein in den Kühler eingefügtes Lackmuspapier wird nicht gebläut.) Der überschüssige Benzaldehyd wird nun durch Wasserdampfdestillation entfernt und die hinterbleibende tief orangefarbene Flüssigkeit filtriert. (Beim Erkalten scheidet sich hieraus nichts ab.) Das noch heiße Filtrat wird nun mit dem doppelten Volumen siedenden Alkohols versetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Die entstehenden orangefarbenen feinen Krystallnadeln werden abgesaugt und mit Alkohol : Wasser = 2 : 1, mit 96prozent. Alkohol und endlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 10 g.

Bei Vereinigung der Waschflüssigkeiten mit den Mutterlaugen und Zusatz von Äther fallen noch 2,5 g des Präparats als gelbrotes, fein krystallinisches Pulver aus. Eventuell wird noch aus einem Gemisch von 2 Teilen 96prozent. Alkohols und 1 Teil Wasser umkrystallisiert. 1,0126 g lufttrockenes Präparat verlieren bei 100° 0,1440 g = 14,2% an Gewicht (entsprechend 7—8 Mol. H_2O).

Analysen.

1. Darstellung:

Verbrennung.

Angewendet 0,1472 g, gefunden 0,2208 g CO_2 = 40,9% C.
gefunden 0,0330 g H_2O = 2,5% H.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2048 g, gefunden 0,0520 g Na_2SO_4 = 8,2% Na.
Angewendet 0,2579 g, gefunden 0,0651 g Na_2SO_4 = 8,2% Na.

2. Darstellung:

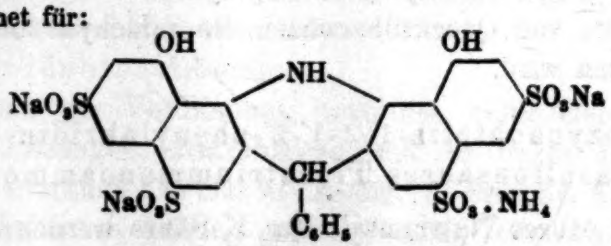
Verbrennung.

Angewendet 0,1547 g, gefunden 0,2313 g CO_2 = 40,8% C.
gefunden 0,0406 g H_2O = 2,9% H.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2713 g, gefunden 0,0716 g Na_2SO_4 = 8,5% Na.

Berechnet für:



$C_{27}H_{19}O_{14}N_2S_4Na_3$ = 792,45.

	Gefunden:					Berechnet:
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	40,9	—	—	40,8	—	40,9 %
H	2,5	—	—	2,9	—	2,5 „
Na	—	8,2	8,2	—	8,5	8,7 „ .

Durch die Analyse gefunden $C_{27}H_{19}Na_3$.
Nach der Formel berechnet $C_{27}H_{19}Na_3$.

Die Substanz entwickelt mit Natronlauge gekocht Ammoniak. Die Akridinverbindung bildet orangefarbene feine Krystallnadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer mit Orangefarbe löslich sind. Durch Alkali wird die Lösung tief rot. Fällt man die rote Lösung mit Alkohol, so scheidet sich das neutrale Salz in Pulverform ab. Dasselbe ist in der Aufsicht tief violett und in der Durchsicht grün. Die durch Alkalien rot gefärbte Lösung erhält durch Ansäuern ihre ursprüngliche Farbe wieder. Die alkalische Lösung gibt mit Tetrazobenzidin versetzt und dann gekocht nach dem Ansäuern schöne grüne Farbstoffe, deren Nuance von gelbgrün bis blaugrün, je nach dem Verhältnis von Akridin zu Benzidin schwankt.

Bildung und Konstitution des Akridinderivates erklären sich aus folgender Betrachtung: Kondensation von

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{<}} = C_6H_5N{=}CH\,.\,C_6H_5 + H_2O$$

Anilin — Benzaldehyd — Benzylidenanilin

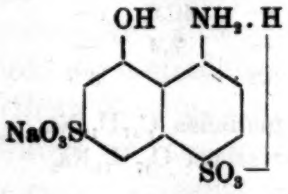
liefert Benzylidenanilin (Laurent, Gerhardt, J. 1850; S. 488; Tiemann, Piest, Ber. 15, 2029; Michaelis, Ber. 24, 745; Hinsberg, Ber. 20, 1587). Wird jedoch das Salz des primären Amins verwendet, so kann diese Reaktion nicht stattfinden. Es reagiert nun 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. des Aminsalzes.

$$2\,C_6H_5NH_2\,.\,HCl + C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{<}} = C_6H_5{-}CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH_2\,.\,HCl\\ \diagdown C_6H_4NH_2\,.\,HCl\end{matrix} + H_2O\,.$$

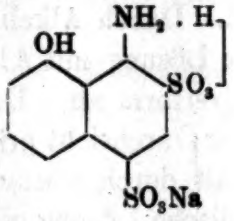
salzsaures Diamidotriphenylmethan

[Kondensation mit $ZnCl_2$ (Laurent, Gerhardt, a. a. O.).] Entsprechend findet in unserem Versuche die Bildung des Akridinfarbstoffs nur bei Verwendung des sauren Natriumsalzes der K-Säure statt, während bei Verwendung des Dinatriumsalzes Farbstoffbildung nicht eintritt. Demnach muß

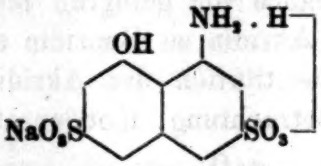
das saure Salz der K-Säure als inneres Salz entsprechend der Formel



aufgefaßt werden. Der Angriff der Aldehydgruppe erfolgt an C_2, da unter sonst gleichen Bedingungen:

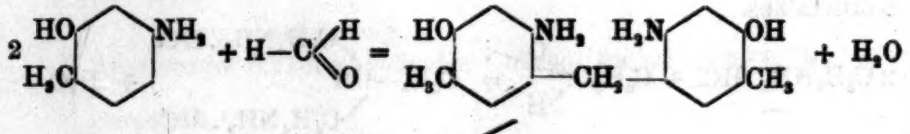


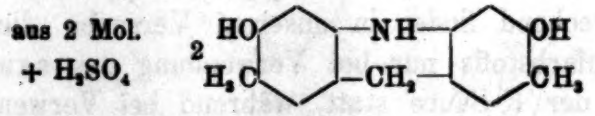
keinen Akridinfarbstoff lieferte, während bei Anwendung von:



ein solcher wieder glatt entsteht.

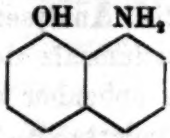
Das Analogon zu dieser Reaktion findet sich im D. R. P. 120466: Kondensation von Paraaminokresol ($NH_2 : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4$) mit Formaldehyd und Abspaltung von NH_3 aus dem gebildeten Dioxydiamidoditolylmethan durch Erhitzen mit Mineralsäuren, wobei nach folgenden Gleichungen der Akridinfarbstoff entsteht:





(vgl. ferner Ber. 24, 2043; 25, 1760).

So gelang es denn auch bei Verwendung von

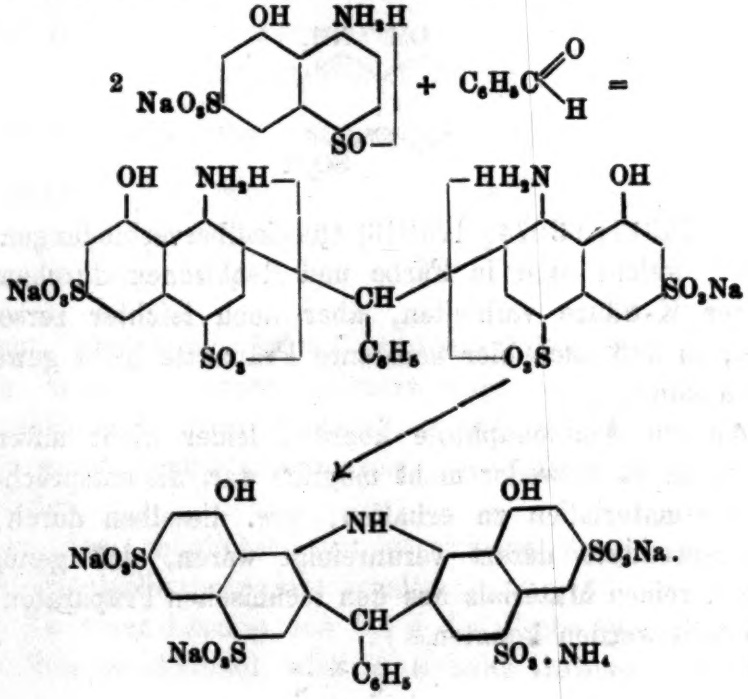


durch Kondensation mit Benzaldehyd und Schwefelsäure Farbstoffbildung zu konstatieren.

Es wurde aber hier eine wichtige Ausnahme gefunden, denn durchaus nicht allen untersuchten Aminonaphtolen und Aminosulfonsäuren ist die gleiche Leichtigkeit der Farbstoffbildung zueigen. Vielmehr ist die Zahl und vor allem die Stellung der Sulfonsäuregruppen zur Aminogruppe von großem Einfluß auf die Haftfestigkeit der Aminogruppen am Naphtalinkern und damit auf die größere oder geringere Neigung der Aminonaphtole sich mit Aldehyden zu Akridinen zu kondensieren.

Daß die Aldehydgruppe an C_2 angreift, kann nicht wundernehmen, da ja in saurer Lösung das an C_2 haftende H-Atom besonders leicht beweglich ist, wie aus den Kuppelungsgesetzen der Aminonaphtole mit Diazokörpern bekannt ist.

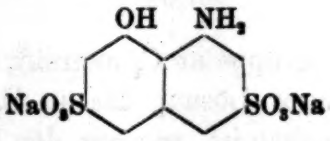
Die Bildung des Akridinfarbstoffs würde also in unserem Fall in folgender Weise zu formulieren sein:



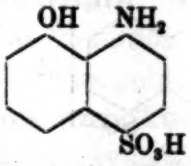
In den Versuchen bildete sich stets das Trinatriummonoammoniumsalz, obwohl die Analysen des Ausgangsmaterials zeigten, daß das Mononatriumsalz der K-Säure vorlag. Das wäre nur erklärlich, wenn nebenher noch freie Farbsäure entstanden wäre, da unveränderte K-Säure nicht mehr nachzuweisen war. Wie aus den Analysen hervorgeht, lag nicht das vollständige neutrale Trinatriummonoammoniumsalz vor, da neutrale Salze in wäßriger Lösung rot gefärbt sind (8,5% Na gefunden, 8,7% berechnet).

Versuche zur Mercurierung anderer Aminonaphtole.

Ebenso wie bei der K-Säure wurden von der H-Säure (1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfonsäure)



(D.R.P. 56058; 69722; 67062; 62368; 69963; 84139; 80668; 113944; O. 1432; Ber. 27, 2150) und Aminonaphtolmonosulfonsäure S (1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure)

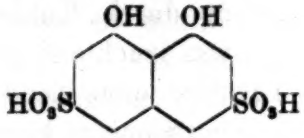


(D.R.P. 75317, 63074; 120016) Quecksilberverbindungen dargestellt, welche sich in Farbe und Reaktionen durchaus wie die der K-Säure verhielten, aber noch leichter zersetzlich waren, so daß auch hier konstante Präparate nicht gewonnen werden konnten.

Andere Aminonaphtole konnten leider nicht untersucht werden, da es entweder nicht möglich war, die entsprechenden Ausgangsmaterialien zu erhalten, bzw. dieselben durch Zersetzungsprodukte derart verunreinigt waren, daß genügende Mengen reinen Materials aus den technischen Präparaten nicht dargestellt werden konnten.

Versuche zur Mercurierung der Chromotropsäure.

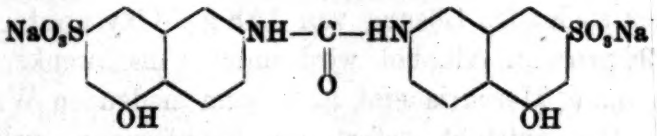
In vollständig reinem Zustande konnte dagegen die 1,8-Dioxynaphtalin-3-6-disulfonsäure (Chromotropsäure)



erhalten werden. Nach den bei der K-Säure beschriebenen Methoden gelingt es, aus der Chromotropsäure Mercuriderivate darzustellen, welche orangefarben gefärbt sind. In ihren Reaktionen verhalten sie sich wie die der K-Säure. Konstant zusammengesetzte Präparate waren auch hier nicht zu erhalten. Bemerkenswert ist es jedoch, daß hier ein der K-Säure ähnliches Perisubstitutionsprodukt des Naphtalins, welches aber keine Aminogruppe enthält, ebenfalls gefärbte Mercuriderivate lieferte. Es läßt sich daraus schließen, daß die Färbung der Mercuriderivate der Amidonaphtole nicht allein durch die Amidogruppe derselben bedingt ist, sondern daß wahrscheinlich andere Faktoren für die Färbung verantwortlich zu machen sind, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Versuche zur Mercurierung von Carbonyl-2-5-Aminonaphtolsulfonsäure.

Das technisch reine Ausgangsmaterial, dem die Formel



= 505 M.-G.

zukommt, stellte ein bräunlichweißes Pulver dar, das aus Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Doch gelang es nicht, vollständig reine Präparate zu erhalten, so daß es aufgegeben werden mußte, analysenreine Quecksilberderivate hieraus darzustellen.

Aus dem möglichst weit gereinigten Ausgangsmaterial wurden Quecksilberpräparate erhalten:

a) Zu einer Lösung von 5,4 g des Carbonyls in gleichen Teilen Wasser–Alkohol wird eine kalte Lösung von 3,2 g

Mercuriacetat in Wasser–Alkohol, dem man so viel Eisessig zugesetzt hat, daß beim Auflösen des Mercuriacetats kein Quecksilberoxyd ausfällt, zugesetzt. Die entstehende gelbe Suspension wird durch Hinzufügen von Natronlauge in Lösung gebracht und diese Lösung durch Kohlensäure gefällt. Das getrocknete Präparat ist von leuchtend gelber Farbe und löst sich in Wasser beim Erhitzen ohne Zersetzung gelb auf. Die Lösung gibt mit Schwefelammonium kein Mercurisulfid. Bezüglich Entfärbung und Regeneration der Färbung, sowie in seinen anderen Reaktionen verhält sich das Präparat genau so wie die Mercuri-K-Säure.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,1884 g, verbraucht 7,2 ccm n/10 Rhodan = 38,0% Hg.

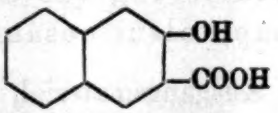
b) In der gleichen Weise wurde aus 5 g der Carbonylsäure und 6,4 g Mercuriacetat ein Präparat gewonnen, das von hellrer gelber Farbe war als das vorige. In Wasser war es schwerer löslich, glich aber sonst in allen Reaktionen dem Präparat a).

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,4786 g, verbraucht 23,88 ccm n/10 Rhodan = 49,9% Hg.

Einen Schluß auf den Charakter der bisher beschriebenen Verbindungen zu ziehen, lassen die angegebenen Versuche nicht zu.

Mercurierung der β-Oxynaphtoesäure,



= 188 M.-G.

Zu einer siedenden Lösung von 1,88 g β-Oxynaphtoesäure in 25 ccm 96 prozent. Alkohol wird unter Umschwenken eine Lösung von 3,2 g Mercuriacetat in 25 ccm siedenden Wassers hinzugefügt. Es entsteht sofort ein feinkörniger, gelblichweißer Niederschlag (der in Natronlauge leicht löslich ist und mit Schwefelammonium in der Kälte nicht reagiert). Das Mercurierungsprodukt wird abgesaugt und zunächst mit 96 prozentigem Alkohol, hierauf mit sehr viel Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Das erhaltene Präparat ist ein gelbweißes, feines Pulver, das im Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sehr leicht wird die Mercuri-β-oxynaphtoesäure durch Alkalien zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit gelöst. Mit Schwefelammonium

tritt in der Kälte keine Abscheidung von Mercurisulfid ein. Aus einer konzentrierten, mit der gerade notwendigen Menge Natronlauge dargestellten wäßrigen Lösung der Mercuri-β-oxynaphtoesäure fällt Schwefelammonium einen weißen Niederschlag. Bei längerem Stehen oder schnell beim Erhitzen färbt sich derselbe schwarz unter Abscheidung von Mercurisulfid.

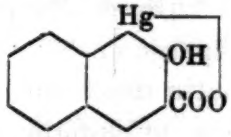
In alkalischer Lösung mit $SnCl_2$ behandelt, wird alles Quecksilber als Metall gefällt. Es entsteht hier kein Präparat vom Typus R—Hg—R.

Mit Jod–Jodkalilösung entsteht eine schön krystallisierte, jodhaltige, quecksilberfreie Verbindung der β-Oxynaphtoesäure.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3378 g, verbraucht 17,03 ccm n/10 Rhodan = 50,42% Hg.
Angewendet 0,4690 g, verbraucht 23,32 ccm n/10 Rhodan = 49,73% Hg.
Angewendet 0,2342 g, verbraucht 11,86 ccm n/10 Rhodan = 50,17% Hg.
Angewendet 0,4658 g, verbraucht 23,39 ccm n/10 Rhodan = 50,20% Hg.

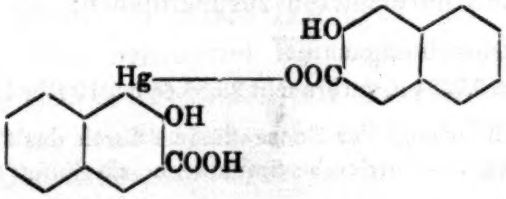
Essigsäure ist nicht nachweisbar.
Beim Glühen hinterläßt die Substanz keine Asche.



M.-G. = 386.

	Gefunden:				Berechnet:
	1.	2.	3.	4.	
Hg	50,4	49,7	50,2	50,2	51,8 %.

Daß die für Hg gefundenen Werte stets etwas hinter den berechneten zurückbleiben, dürfte seinen Grund in einer Salzbildung zwischen Mercuri-β-oxynaphtoesäure und etwas überschüssiger Naphtoesäure haben, wie das vom Mercurisalicylat bereits bekannt ist. Das Salz müßte die Formel:



haben. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein, da ein aus 2 g β-Oxynaphtoesäure und 3,2 g Mercuriacetat (also einem Überschuß von β-Oxynaphtoesäure) dargestelltes Präparat folgende Zahlen gab.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3306 g, verbraucht 16,02 ccm n/10 Rhodan = 48,5% Hg.
Angewendet 0,3244 g, verbraucht 15,61 ccm n/10 Rhodan = 48,1% Hg.

Weder Asche noch Essigsäure sind nachweisbar.

Der Überschuß von β-Oxynaphtoesäure konnte durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol nicht entfernt werden.

Darstellung mit Quecksilberoxyd.

1 Mol. β-Oxynaphtoesäure wurde mit 1 Mol. Mercurioxyd und wenig Wasser fein verrieben, das Gemisch in eine Porzellanschale gespült und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt. Nach dieser Zeit war ein großer Teil des Quecksilberoxyds verschwunden unter Bildung einer weißen Masse. Es konnte während des Erhitzens beobachtet werden, daß am Rande der Flüssigkeit eine braunrote Färbung auftrat, die auf partielle Zersetzung der β-Oxynaphtoesäure zurückzuführen war (Bildung von Naphtol und seiner Oxydationsprodukte). Durch Zusatz reiner chlorfreier Natronlauge wurde das Präparat gelöst. Das Filtrat vom ungelösten Quecksilberoxyd hatte durch die Zersetzungsprodukte der β-Oxynaphtoesäure eine braunrötliche Färbung. Durch mehrfaches Fällen mit CO_2, Absaugen und Wiederauflösen des immer wieder mit Wasser und Alkohol sorgfältig gewaschenen Präparates wurde endlich ein gelblichweißes, schweres Pulver gewonnen, das in allen seinen Eigenschaften und Reaktionen der mit Mercuriacetat dargestellten Mercuri-β-naphtoesäure entsprach.

Die Quecksilberbestimmungen bei Präparaten, welche auf diese Weise dargestellt waren, ergaben Werte, die wieder etwas hinter den berechneten zurückblieben:

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,9334 g, verbraucht 39,88 ccm n/10 Rhodan = 47,86% Hg.

Da eine Gelbfärbung der Bunsenflamme durch das Präparat hervorgerufen wurde, wurden Natriumbestimmungen (als Sulfat) ausgeführt. Es ergaben jedoch:

0,4508 g gaben 0,0078 g = 1,73% Asche,
0,5226 g gaben 0,0082 g = 1,6% Asche.

Danach konnte ein vollständiges Natriumsalz nicht vorliegen und der Natriumgehalt des Präparates war als Verunreinigung aufzufassen.

Versuch zur Darstellung einer Dimercurioxy-naphtoesäure.

Eine alkoholische Lösung von 1,88 g β-Oxynaphtoesäure wurde mit einer heißen wäßrigen Lösung von 6,5 g Mercuriacetat vereinigt. Es bildete sich sofort ein gelbweißer, feinkörniger Niederschlag. Eine Probe des Gemisches mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt gibt eine klare farblose Lösung ohne Abscheidung von Quecksilberoxyd. Diese alkalische Lösung reagierte aber sofort mit Schwefelammonium unter Schwarzfärbung.

Nun wurde von der Hauptmenge der gelbweiße Niederschlag abgesaugt. Zu den abgelaufenen Mutterlaugen hinzugesetzte Natronlauge fällte sofort Quecksilberoxyd aus.

Der Niederschlag wurde dann mit Wasser, viel verdünnter Essigsäure, 96prozent. Alkohol und nochmals mit sehr viel Wasser gewaschen und hierauf getrocknet. Er verhielt sich in allen seinen Reaktionen wie die schon beschriebene Monomercurioxynaphtoesäure, löste sich also klar in Natronlauge und reagierte nicht mit Schwefelammonium.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,6406 g, verbraucht 32,52 ccm n/10 Rhodan = 50,77% Hg.
Angewendet 0,4804 g, verbraucht 24,33 ccm n/10 Rhodan = 50,65% Hg.

Es war also wieder die Monomercurioxynaphtoesäure erhalten worden.

Auf diesem Wege gelang es also nicht, ein zweites Quecksilber am Naphtalinkern der Oxynaphtoesäure in direkte Kohlenstoffbindung zu bringen. Andererseits aber zeigte sich, daß das Natriumsalz der Mercurioxynaphtoesäure befähigt ist, als Schutzkolloid für Quecksilbersalze zu wirken, gegenüber Fällung von Quecksilberoxyd durch Alkalien. Es gelingt also auf diesem Wege, kolloidale Lösungen von Quecksilberoxyd zu erhalten. Von besonderer Wichtigkeit erscheint es, darauf hinzuweisen, daß die Reaktion mit Schwefelammonium es gestattet, zwischen echten Quecksilberkohlenstoffverbindungen und kolloidalen Quecksilberoxydlösungen zu unterscheiden.

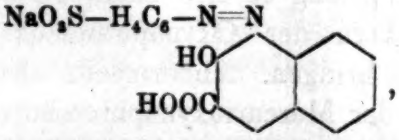
Versuch zur Darstellung eines Azofarbstoffes aus der Merkuri-β-oxy-naphtoesäure.

1 Mol. Sulfanilsäure wird in Diazosulfanilsäure verwandelt, zur sauren Lösung Harnstoff gegeben, um überschüssige sal-

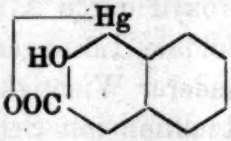
petrige Säure zu entfernen, die Disazosulfanilsäure durch Zusatz von Natronlauge gerade gelöst und die schwach alkalische Lösung von 1 Mol. Mercuri-β-oxynaphtoesäure (welche durch die gerade notwendige Menge verdünnter Natronlauge gelöst worden war) eingegossen. Die Flüssigkeit färbt sich nahezu momentan tief orangerot. Nach einigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in zirka das gleiche Volumen Wasser eingegossen, das die zur Neutralisation der verwendeten Natronlauge berechnete Menge Essigsäure enthält. Nach kurzem Stehen beginnt die Abscheidung der ziegelroten Farbsäure.

Eine Probe des Gemisches gibt mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd; mit Ammoniak und hierauf mit Schwefelammonium versetzt, entsteht sofort eine tiefschwarze Färbung. Daraus ist zu ersehen, daß das am Naphtalinring haftende Quecksilber bei der Kuppelung aus seiner Kohlenstoffbindung verdrängt worden ist. Obwohl die Kuppelung in alkalischer Lösung geschah, ist Quecksilberoxyd dabei nicht ausgefallen, sondern, wie wir früher bereits sahen, in kolloidale Lösung gegangen.

Die Disazogruppe hat demnach an dem Kohlenstoffatom angegriffen, an welchem das Quecksilber haftete, und hat es verdrängt — eine Erscheinung, welche bereits Dimroth für den Azofarbstoff aus Paraoxyphenylmercuriacetat erwähnt. Der aus Sulfanilsäure und β-Oxynaphtoesäure dargestellte Farbstoff hat die Konstitution:



weshalb der Mercuri-β-oxynaphtoesäure die Strukturformel



zukommen muß.

Der zum Vergleich dargestellte Azofarbstoff aus Disazosulfanilsäure und β-Oxynaphtoesäure wurde auf dieselbe Weise erhalten. Nur schien die Kuppelung wesentlich langsamer vor sich zu gehen, als bei Verwendung des entsprechenden Mercuriderivates. Der erhaltene Farbstoff glich in der Nuance absolut dem aus der Mercuri-β-oxynaphtoesäure dargestellten.

Jodsubstitution der β-Oxynaphtoesäure.

15,48 g Mercuri-β-oxynaphtoesäure werden einer Lösung von 15,24 g Jod in 25 g Jodkali und 25 ccm Wasser zugefügt und hierauf noch ca. 150 ccm Wasser zugegeben. Nach starkem Ansäuern mit Eisessig bleibt der verschlossene Kolben 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, dann wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Das erhaltene gelbgrüne Pulver wird mit wenig Wasser verrieben und so viel Thiosulfatlösung zugegeben, daß die Farbe des überschüssigen Jods verschwindet. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen, in heißem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und in das Filtrat so viel siedendes destilliertes Wasser eingegossen, daß Krystallabscheidung beginnt.

Es entstehen schöne gelbe feine Krystallnadeln, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Eventuell wird noch einmal in der gleichen Weise umkrystallisiert.

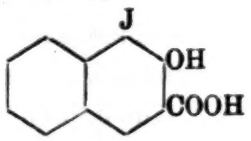
Aus den Mutterlaugen lassen sich noch weitere Mengen des Präparats durch Kochsalz fällen. Nebenher scheint noch ein Teil der Mercuri-β-oxynaphtoesäure nicht direkt mit dem Jod, sondern mit der sauren Jodkaliumlösung reagiert zu haben. Unter dem Einfluß derselben entsteht β-Oxynaphtoesäure und nicht deren Jodsubstitutionsprodukt.

Angewendet 0,2684 g, gefunden 0,4087 g CO_2 = 41,53 % C.
gefunden 0,0593 g H_2O = 2,47 % H.

Jodbestimmung.

Angewendet 0,2540 g, gefunden 0,1872 g AgJ = 39,84 % J.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für:
C	41,5	—	42,0 %
H	2,5	—	2,2 „
J	—	39,8	40,2 „ .



Zusatz von Disazosulfanilsäure zu einer alkalischen Lösung der Jod-β-oxynaphtoesäure gibt einen roten Farbstoff, der auf Essigsäurezusatz ausfällt. In seiner Nuance gleicht er völlig der Sulfanilsäureazo-β-oxynaphtoesäure. Nach dem Ansäuern wird intensiver Jodgeruch bemerkbar und Zusatz von Stärkekleister gibt eine tief violettschwarze Farbe. Die Disazogruppe hat also beim Kuppeln Jod frei gemacht. Deshalb muß der Jod-β-oxynaphtoesäure die ihr oben erteilte Konstitution zukommen.

Diese leichte Abspaltbarkeit des Jods aus seiner organischen Bindung scheint besonders bemerkenswert.

Versuche zur Mercurierung der β-Oxynaphtoe-4,7-disulfonsäure.

Das technische Ausgangsmaterial wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei eine Entwicklung von Kohlendioxyd zu beobachten war. Eine zum konstanten Gewicht getrocknete Probe des zweimal umkrystallisierten Materials (über P_2O_5) im Vakuum wurde zur Natriumbestimmung verwendet.

Natriumbestimmung.

0,6152 g lieferten 0,2036 g Na_2SO_4 = 10,7 % Na.

Für das Dinatriumsalz berechnen sich 11,7 % Na.

1. Versuch. 3,9 g β-Oxynaphtoe-4,7-disulfonsäure (Dinatriumsalz) werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst und mit einer heißen wäßrigen Lösung von 3,2 g Mercuriacetat in 25 ccm Wasser vereint. Unter starkem Aufschäumen findet lebhafte Kohlendioxydentwicklung statt. Es hinterbleibt eine klare gelbliche Flüssigkeit, die mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd liefert, aber mit Schwefelammonium sofort reagiert.

(Vereinigt man die äquimolekularen Lösungen kalt, so wird kein Kohlendioxyd entwickelt, Natronlauge aber liefert dann sofort Quecksilberoxyd.)

2. Versuch. Um das abgespaltene Kohlendioxyd quantitativ zu bestimmen, wurde in einem zweiten Versuche Mercurinitrat statt des Mercuriacetats zur Mercurierung benutzt, um beim Einleiten des Kohlendioxyds in vorgelegte n/5 $Ba(OH)_2$-Lösung keinen Fehler durch übergehende Essigsäure zu erhalten.

Aus 3,9219 g der Oxynaphtoesäure und 3,3304 g Mercurinitrat wurde das Kohlendioxyd entwickelt und in 238,9 ccm n/5 $Ba(OH)_2$-Lösung geleitet. Es wurden 155,3 ccm n/5 $Ba(OH)_2$-Lösung bei der Titration mit n/1 HCl-Lösung zurückerhalten. Das entwickelte Kohlendioxyd hatte also 83,6 ccm n/5 $Ba(OH)_2$-Lösung verbraucht. Da je $^1/_{100}$ Mol. der Oxynaphtoesäure und des Quecksilbernitrats angewendet worden waren, waren 83,6 % Kohlendioxyd statt 100 % gefunden worden. Der Fehler von 10,4 % CO_2 ist wohl dadurch bedingt, daß die verwendete Oxynaphtoesäure nicht absolut rein war, da schon beim Umkrystallisieren eine Zersetzung der-

selben unter CO_2-Abspaltung beobachtet worden war. Im Kolben blieb eine trübe gelbliche Flüssigkeit zurück, welche mit Natronlauge kein HgO gab, aber mit Schwefelammonium sofort HgS lieferte. Als Bodensatz fand sich noch eine geringe Menge eines basischen rotgelben Quecksilbersalzes.

3. Versuch. Eine Wiederholung von Versuch 1 gab zunächst die gleichen Resultate wie dieser. Dann aber wurde auf dem Wasserbade die Lösung erhitzt. Nach Beendigung der CO_2-Abspaltung färbt sich die Flüssigkeit langsam gelblich und gibt mit Natronlauge zunächst kein Quecksilberoxyd. Bei längerem Erhitzen nimmt die Flüssigkeit eine Orangefarbe an und scheidet dann spontan ein hellgelbes Pulver ab, das sich als ein Mercurosalz erwies (Schwärzung durch Natronlauge). Setzt man das Kochen noch weiter fort, so scheidet sich metallisches Quecksilber ab, während die Flüssigkeit immer tiefer orangefarben wird. Unterbricht man das weitere Erhitzen ungefähr zu der Zeit, zu welcher die Abscheidung des gelben Mercurosalzes beginnt, so gelingt es, ein Mercuriderivat des Zersetzungsproduktes der β-Oxynaphtoe-4,7-disulfonsäure zu erhalten, das mit Schwefelammonium nicht reagiert. Zu diesem Zweck wird die mercurosalzhaltige Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und von den abgeschiedenen Niederschlägen abfiltriert. Eine Fällung dieses Filtrats mit Alkoholäther stellt einen feinflockigen gelblichen Niederschlag dar, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Die so erhaltene Mercuriverbindung ist in Wasser sehr leicht mit hellgelber Farbe löslich, reagiert nicht mit Schwefelammonium, scheidet aber auf Zusatz alkalischer Zinnchlorürlösung metallisches Quecksilber ab. Die Verbindung ist leicht zersetzlich, denn bereits Ansäuern der Lösung mit Essigsäure hat eine Abspaltung des Quecksilbers zur Folge, da nach dem Alkalisieren Schwefelammonium sofort Quecksilbersulfid abscheidet. Die ausgeführten Analysen ergaben für Hg zu niedrige Werte, was durch einen Gehalt von Natriumsalzen zu erklären war. Eine weitere Reinigung des Präparates war infolge seiner leichten Löslichkeit und Zersetzlichkeit nicht durchzuführen.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

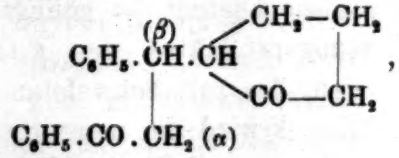
X. Semicyklische 1,5-Diketone und bicyklische Ketonalkohole;

von

Hans Stobbe.

[X. Abhandlung.[1])]

Die α,β-ungesättigten Ketone vom Typus Ar.CH=CH. CO.C_6H_5 vereinigen sich mit Ringketonen in Gegenwart alkalischer Agentien meist zu „semicyklischen 1,5-Diketonen". So entsteht aus Benzalacetophenon und Cyklopentanon das α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyl-äthan,



das ein wahres Analogon der weit länger bekannten acyklischen 1,5-Diketone ist.

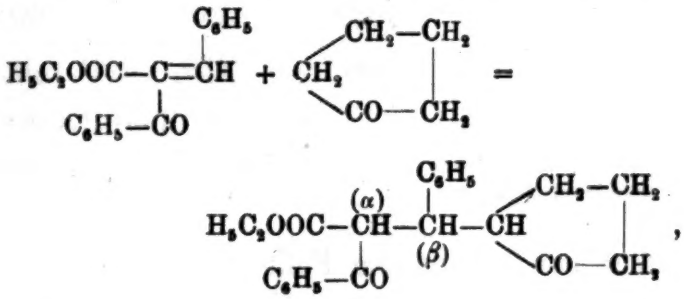
Bei dem weiteren Studium solcher Synthesen habe ich den einen Komponenten der Reaktion, das ungesättigte Keton, zunächst durch ungesättigte Ketonsäureester ersetzt und berichte nunmehr über einige gemeinschaftlich mit George S. Cruikshanks und Alexander Schwyzer ausgeführte Arbeiten. Als Ketonsäureester dienten uns der Benzalbenzoylessigester und der Benzalacetessigester, als Ringketone das Cyklopentanon und das 3-Methylcyklohexanon.

Synthesen mit Cyklopentanon.

Benzalbenzoylessigester bildet mit Cyklopentanon in piperidinhaltiger Benzollösung den α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyl-äthan-α-carbonsäureester,

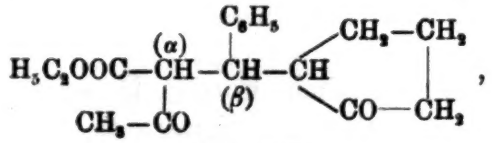
---

[1]) Die ersten neun Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 86, 209—276 (1912).



dessen Diketonnatur durch die Existenz eines Disemicarbazons sichergestellt ist. Der Benzalbenzoylessigester reagiert also ganz ebenso, wie das ihm strukturell verwandte Benzalacetophenon.

Benzalacetessigester bildet mit Cyklopentanon im Beisein von Piperidincarbonat zwar auch ein Additionsprodukt, das aber nicht ohne weiteres als semicyklischer 1,5-Diketonsäureester (I),



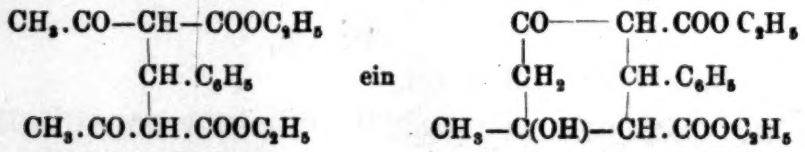
(Formel I)

angesprochen werden darf, sondern mit gleichem Rechte als ein Monoketonsäureester gelten kann. Das Produkt kondensiert sich nämlich mit überschüssigem Semicarbazid nur zu einem Monosemicarbazon, mit Bisphenylhydrazin oder mit Benzylphenylhydrazin immer nur zu einem Mono-bisphenylhydrazon oder zu einem Mono-benzylphenylhydrazon. Es verharzt mit Phenylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin und liefert mit Hydroxylamin unter abweichenden Bedingungen verschiedene Derivate, von denen bisher nur ein Monoxim isoliert worden ist.

Die Entstehung eines solchen Monoketonsäureesters wird verständlich, wenn man die Vorstellung von Rabe und Elze[1]) akzeptiert, nach der einige, früher für 1,5-Diketonsäureester gehaltenen Verbindungen in Wahrheit monocyklische Ketonalkohole sind, z. B. der

---

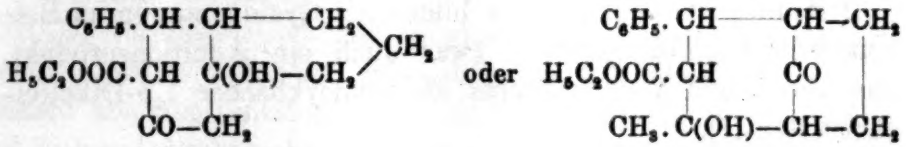
[1]) Ann. Chem. **323**, 86 (1902).



Sogenannter Benzal-bis-acetessigester ein Methyl-phenyl-cyklohexanolon-dicarbonsäureester

ist.

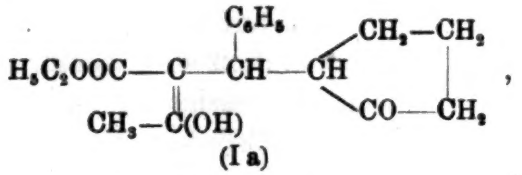
Verläuft nun in unserem Falle die Synthese aus Benzal-acetessigester und Cyklopentanon sicher primär unter Bildung des 1,5-Diketonsäureesters (I), so könnte dieser Ester weiterhin nach obigem Schema durch intramolekulare Aldolkondensation zu einem bicyklischen Ketonalkohol von einer der beiden Formeln II und III



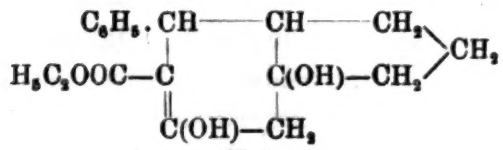
(Formel II) oder (Formel III)

isomerisiert werden. Nach Formel II würde sich bei dem Ringschlusse das Methyl der Seitenkette und das Carbonyl des Fünfringes, nach Formel III dagegen das Carbonyl der Seitenkette und die dem Ringcarbonyl benachbarte Methylengruppe beteiligt haben. Da nun eine Verbindung nach Formel II ein δ-Oxy-β-ketonsäureester, nach Formel III ein β-Oxy-δ-ketonsäureester ist, und da nur die erstere (nach II), gerade so wie ein Diketonsäureester (nach I) Tautomerieerscheinungen zeigen kann, so ist mit Hilfe irgend eines Keto-Enolreagenzes, z. B. des Eisenchlorids, eine Auslese zwischen den drei Formeln zu treffen.

Die kalt bereitete alkoholische Lösung des krystallinischen Esters gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Wird hingegen der vorher geschmolzene und wieder erstarrte Ester nach sofortiger Auflösung in Alkohol mit Eisenchlorid versetzt, so erscheint eine tiefe Kirschrotfärbung. Das ursprüngliche, krystallinische Additionsprodukt ist also ein sehr beständiger Ketonester I oder II, der nicht durch bloßes Auflösen in Alkohol, sondern erst durch das Schmelzen, d. h. durch Temperatursteigerung zu einem Enolester Ia oder IIa

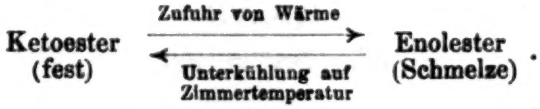


(I a)



(II a)

isomerisiert wird. Beläßt man die unterkühlte Schmelze des Enolesters längere Zeit bei Zimmertemperatur, so zeigt sie nach Auflösung in Alkohol keine Eisenchloridreaktion mehr. Der enolisierte Ester hat sich somit wieder freiwillig ketisiert. Wir haben also:



Einer solch großen Beständigkeit von cyklischen Ketoverbindungen ist man schon mehrfach begegnet; z. B. bei einem früher von mir dargestellten semicyklischen 1,3-Diketone[1]) und bei anderen jüngst von Dieckmann[2]) beschriebenen cyklischen Ketonsäureestern.

Hätte der Ester die Formel II mit der Hydroxylgruppe, so müßte er sich acylieren lassen. Alle hierauf gerichteten Versuche schlugen fehl. Kochen mit Essigsäureanhydrid führte zu einer Verharzung; Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin zu einer sirupösen Masse, aus der sich geringe Mengen von Benzoesäureanhydrid (wahrscheinlich durch etwas Feuchtigkeit gebildet), aber kein Benzoat isolieren ließ. Diese Indifferenz gegen die Acylierung darf jedoch nicht als ein bindender Beweis für die Diketonformel I und gegen die Oxyketonformel II gelten, da viele ganz ähnlich konstituierte Oxyverbindungen, die von Dieckmann und von Fischer[3]) untersuchten Cyklohexanoloncarbonsäureester [einschließlich der Rabeschen Ester[4])] sich ebenfalls nicht benzoylieren lassen.

[1]) Ann. Chem. 326, 347 (1903).
[2]) Ber. 44, 975 (1911).
[3]) Ber. 44, 967 Anmerkung (1911).
[4]) Ann. Chem. 323, 101 (1902).

Man erkennt also, daß auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials die Konstitution des Additionsproduktes aus Cyklopentanon und Benzalacetessigester noch nicht sicher bestimmt werden kann. Ich hoffe jedoch durch neuerdings wieder aufgenommene Untersuchungen eine definitive Entscheidung zwischen den beiden Formeln baldigst fällen zu können.

Das Gelingen dieser beiden Synthesen ist in hohem Maße abhängig von der Wahl des Kondensationsmittels. Verläuft schon die Bildung des semicyklischen 1,5-Diketonesters aus Benzalbenzoylessigester und Cyklopentanon im Beisein von Piperidin oder Diäthylamin wenig glatt, so bleibt sie bei Verwendung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung vollkommen aus. Das Ringketon tritt nicht in Reaktion; der Ester wird lediglich verseift zur Benzalbenzoylessigsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CO-C-COOH \end{matrix}$$

die schon früher von Robertson[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf dem Benzal-bis-benzoylessigester, und später auch von Ruhemann[2]) durch Einwirkung von Natriumphenolat auf Benzal-mono-benzoylessigester erhalten worden ist.

Benzalacetessigester und Cyklopentanon, die durch Piperidin glatt addiert werden, lieferten in Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nur ein Harz, aus dem keine einheitlichen Produkte gewonnen werden konnten.

Versuche mit 3-Methylcyklohexanon.

Außer von dem Kondensationsmittel sind die Vereinigungen der ungesättigten Ketonsäureester mit den Ringketonen ferner abhängig von der Natur der letzteren.

Benzalbenzoylessigester und 3-Methylcyklohexanon wurden nach den bisher angewandten Methoden nicht addiert. In piperidinhaltiger Benzollösung bleibt der Ester unverändert. In piperidinhaltiger alkoholischer Lösung wird der Ester zunächst in Benzaldehyd und Benzoylessigester gespalten, die sich beide dann zu Benzal-bis-benzoylessigester, $C_6H_5.CH.[CH(CO.C_6H_5)_2COOC_2H_5]_2$, kondensieren. In alkoholischer

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1899.
[2]) J. Chem. Soc. 95, 116 (1909).

Natriumäthylatlösung wird der Ester, wie oben, glatt zur Benzalbenzoylessigsäure verseift.

Benzalacetessigester und 3-Methylcyklohexanon bilden im Beisein von Piperidin sowohl in alkoholischer, benzolischer als auch in Methylhexanonlösung nur den sogenannten Benzal-bis-acetessigester, der erst durch eine vorherige Spaltung des Benzalmonoacetessigesters in Benzaldehyd und Acetessigester und durch nachfolgende Kondensation der Spaltprodukte entstehen kann. Das Methylcyklohexanon beteiligt sich nicht an der Reaktion.

Aus allen diesen Befunden folgt, daß erstens das Cyklopentanon für die hier besprochenen Synthesen geeigneter ist, als das 3-Methylcyklohexanon, und daß zweitens wegen der leichten Spaltbarkeit und Verseifbarkeit der ungesättigten Ketonsäureester ganz bestimmte Bedingungen obwalten müssen, um überhaupt Additionsreaktionen zu erzielen.

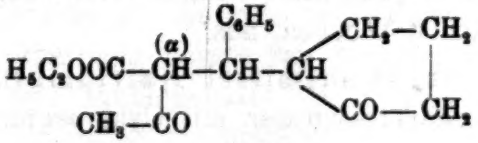
XI. Reaktionsprodukte aus Benzalacetessigester und cyklischen Ketonen in Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat;

von

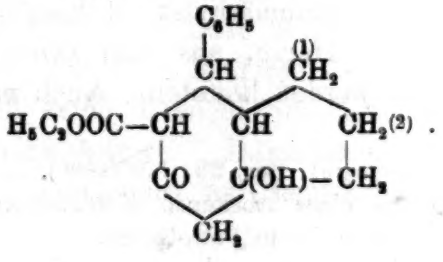
Alexander Schwyzer und **George S. Cruikshanks.**

Benzalacetessigester und Cyklopentanon.

Darstellung des α-Acetyl-β-phenyl-β-cyklopentanonyläthan-α-carbonsäureester oder des 8-Phenyl-4-oxy-octohydroinden-7-carbonsäureesters,



oder



Zur Darstellung dieses Esters wurden verschiedene Verfahren angewandt, die abweichende Ausbeuten ergaben und daher der Reihe nach besprochen werden sollen.

I. Kondensationsmittel Piperidin. — 10 g Benzalacetessigester[1]) wurden in 5 g warmem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen zunächst 3,85 g Cyklopentanon und, wenn alles homogen geblieben war, des weiteren 20 Tropfen Piperidin hinzugefügt; das Reaktionsgemisch färbte sich anfangs citronengelb, dann dunkelrot, trübte sich im Verlauf einiger Wochen und schied schließlich den Ketoncarbonsäureester ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 173°—174° schmolz. Nach vierwöchiger Reaktionsdauer betrug die Ausbeute an reinem Ester 40—45%.

Verwendet man an Stelle des Benzols 5 g Alkohol, so erhält man unter sonst gleich bleibenden Bedingungen eine weit geringere Ausbeute, nur etwa 5%.

II. Kondensationsmittel Piperidincarbonat.[2]) — Man kann anstatt des Piperidins mit Vorteil Piperidincarbonat verwenden und gewinnt bei der gleichen Menge der obigen Ingredienzien in Gegenwart von Benzol und 0,5 g des Carbonats nach ebenfalls 4 Wochen 60% Ketoncarbonsäureester.

Ersetzt man das Benzol durch Alkohol, so beträgt die Ausbeute an Ketoncarbonsäureester nur etwa 10—12%. Hieraus folgt, daß die Gegenwart des Alkohols nicht günstig für die Synthese ist. Der Benzalacetessigester wird zum Teil gespalten in Benzaldehyd und Acetessigester, die sich beide zu Benzaldiacetessigester kondensieren. Man findet daher den letzteren Ester auch in den Mutterlaugen des Ketoncarbonsäureesters. Er krystallisiert daraus nach längerem Stehen, z. B. einmal nach 8 Wochen, aus.

III. Kondensationsmittel Natriumäthylat. — Die Versuche, Benzalacetessigester mit Cyklopentanon in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat zu kondensieren, führten immer nur zu einem Harze, aus dem keine krystallinischen Produkte gewonnen werden konnten. Auch mit Semicarbazid

---

[1]) Nach Knoevenagel, Ber. 29, 172 (1896).

[2]) Durch Einleiten eines trockenen Kohlendioxydstromes in eine gekühlte Lösung von Piperidin in Petroläther.

erhielt man zwar ein stickstoffhaltiges, amorphes Produkt, nicht aber das unten beschriebene Semicarbazon.

Analyse des Ketoncarbonsäureesters.

I. 0,1925 g gaben 0,5055 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.
II. 0,2035 g gaben 0,5315 g CO_2 und 0,1340 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	71,52	71,61	71,23 %
H	7,28	7,50	7,33 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4$:	Gefunden:
Molekulargewicht	302	300 und 311.

Der Ester ist sehr schwer löslich in kaltem Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig. Er wird sowohl durch Kaliumpermanganat, als auch durch Chromsäure oder durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Benzoesäure und harzigen Produkten. Beim Kochen mit 20 prozent. alkoholischer Natronlauge entsteht ebenfalls ein saures Harz, das beim Überleiten eines Wasserdampfstromes kein saures Destillat lieferte. Mit alkoholischem Piperidin verwandelt sich der Ester in einen anderen, bei 124° schmelzenden Ester, mit konz. Schwefelsäure in einen bei 100° schmelzenden Ester. Die beiden Verbindungen sind aber noch nicht eingehend genug untersucht, so daß auf ihre Beschreibung vorläufig noch verzichtet werden muß.

Verhalten des Ketoncarbonsäureesters gegen Eisenchlorid. Eine Lösung des krystallinischen Esters in kaltem Alkohol erhält nach Zusatz von Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung, die nur von Eisenchlorid herrührt. Auch nach vorherigem Zusatz von Natriumäthylat tritt keine Veränderung ein. Im Gegensatz hierzu zeigt eine alkoholische Lösung des kurz vorher geschmolzenen Esters mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Löst man dagegen die wieder erstarrte Schmelze erst nach längerer Zeit in Alkohol, so zeigt diese Flüssigkeit keine Eisenchloridreaktion.

Monosemicarbazon. Darstellung unter Verwendung eines großen Überschusses an Semicarbazid. Schmelzpunkt 140°—142°.

0,1065 g gaben 10,6 ccm N bei 19° und 768 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4N_2$:		Gefunden:
N	11,69	11,56 %.

Mono-Diphenylhydrazon. Darstellung in alkoholischer Lösung des Esters mit Diphenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat. Fällt auf Zusatz von Wasser aus. Wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 192° unter starker Zersetzung.

I. 0,1111 g gaben 0,3145 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
II. 0,1050 g gaben 6,00 ccm N bei 26° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{32}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	76,92	77,26	— %
H	6,83	6,53	— „
N	5,98	—	6,26 „.

Mono-Benzylphenylhydrazon. Wird analog dargestellt wie das Diphenylhydrazon. Schmelzpunkt 146° (aus Alkohol).

I. 0,1015 g gaben 5,70 ccm N bei 30° und 754 mm.
II. 0,1211 g gaben 6,60 ccm N bei 30° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{31}H_{34}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	5,80	6,03	5,92 %.

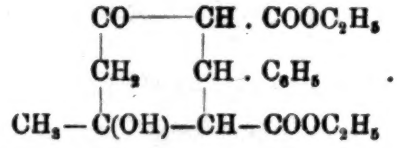
Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin wirken selbst bei 0° verharzend auf den Ketoncarbonsäureester.

Versuche, den Ketoncarbonsäureester zu acylieren.

Nachdem sich ergeben hatte, daß ein Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid zu einer vollkommenen Verharzung führte, wurde die Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin versucht. Eine Lösung von 2 g Ester in 5 g Pyridin scheidet auf allmählichen Zusatz von Benzoylchlorid einen Krystallbrei des salzsauren Pyridins aus. Beim Eingießen der dunkelbraun gewordenen Reaktionsmasse in kalte verdünnte Sodalösung fällt ein Öl nieder, aus dem nach dem Trocknen und Überschichten mit Gasolin oder Petroläther feine Nadeln des Benzoesäureanhydrids auskrystallisieren. Schmelzpunkt 42°—43°. Eine Mischung mit einem auf anderem

Wege hergestellten Anhydrid zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Längeres Kochen mit Wasser führt zu Benzoesäure, die auf die bekannte Weise identifiziert wurde.

Benzalacetessigester und Methylcyklohexanon bei Gegenwart von Piperidin. — Gewinnung des Benzaldiacetessigesters (als Ketonalkohol der Cyklohexanreihe)[1]),



Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzalacetessigester, 5,1 g Methylcyklohexanon nimmt auf Zusatz von 20 Tropfen Piperidin eine gelbbraune Farbe an. Sie bleibt einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und scheidet bei darauffolgendem Eindunsten den Benzaldiacetessigester aus. Schmelzpunkt 149°—150° (aus Alkohol).

0,1765 g gaben 0,4225 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	65,52	65,28 %
H	6,89	6,79 „ .

Semicarbazon. Schmelzpunkt 215°—216° (aus 90 proz. Alkohol).

I. 0,1800 g gaben 0,3930 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.
II. 0,1430 g gaben 13,1 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}O_6N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	59,25	59,54	— %
H	6,66	7,00	— „
N	10,36	—	10,37 „ .

Verwendet man an Stelle des Alkohols Benzol oder überschüssiges Methylcyklohexanon als Lösungsmittel, so erhält man auch immer nur den Benzaldiacetessigester.

[1]) Rabe, Ann. Chem. 323, 85 (1902).

XII. Reaktionsprodukte aus Benzalbenzoylessigester und cyklischen Ketonen bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat;

von

George S. Cruikshanks.

Die Synthesen des Benzalbenzoylessigesters,

$$C_6H_5-CH$$
$$\|$$
$$C_6H_5-CO-C-COOC_2H_5$$

Dieser Ester ist zuerst von Perkin[1]) aus Benzaldehyd und Benzoylessigester mit Hilfe von Chlorwasserstoffgas, später auch von Ruhemann[2]) und von Bestini[3]) mit Hilfe von Piperidin dargestellt worden. Noch bevor die letzten Arbeiten bekannt waren, hatte ich den Ester nach der gleichen Methode gewonnen. 50 g Benzoylessigester, 27,5 g frisch destillierter Benzaldehyd, 40 Tropfen Piperidin 3 Tage lang bei -6^0. Das Gemisch erstarrt zu einer harten Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den reinen, bei 98^0-99^0 schmelzenden Ester liefert.

I. 0,2210 g gaben 0,6260 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.
II. 0,2060 g gaben 0,5810 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	77,14	77,25	76,91 %
H	5,72	5,92	5,79 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:	Gefunden:
Molekulargewicht	280	277, 292.

Zu gleich gutem, häufig noch besserem Resultate gelangt man auf folgendem Wege. Man mischt Benzoylessigester (2 Mol.) und frisch destillierten Benzaldehyd (1 Mol.) mit dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks. Sofort

[1]) Journ. Chem. Soc. **47**, 258 (1885).
[2]) Journ. Chem. Soc. **83**, 720 (1903).
[3]) Ch. Centralbl. **1903**, II, S. 1270.

scheidet sich der fast reine Benzalbenzoylessigester aus. Schmelzpunkt 98°—99° (aus Alkohol).

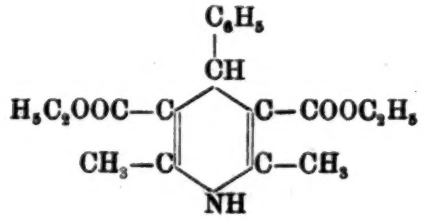
0,2010 g gaben 0,5660 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	77,14	76,79 %
H	5,72	5,77 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol:

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$:		Gefunden:
Molekulargewicht	280	253, 249.

Benzaldehyd und Benzoylessigester reagieren hiernach bei Gegenwart von Ammoniak ganz anders, wie Benzaldehyd und Acetessigester. Während im letzteren Falle ein Pyridinderivat, der $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-γ-phenyl-dihydropyridin-$\beta_1\beta'$-dicarbonsäureester,



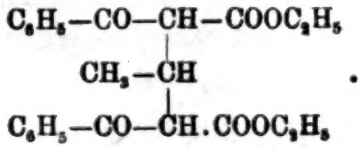
entsteht, bildet sich im ersteren Falle kein stickstoffhaltiges Produkt, sondern nur der Benzal-mono-benzoylessigester. Der Benzoylessigester erweist sich also in Gegenwart von Benzaldehyd ebenso unfähig zur Hantzschen Pyridinsynthese, wie in Gegenwart von Acetaldehyd.[1])

Das Verhalten des Benzalbenzoylessigesters gegen cyklische Ketone soll in den folgenden vier Abschnitten beschrieben werden.

I. a) Benzalbenzoylessigester und Cyklopentanon mit Piperidin usw.
   b) Benzalbenzoylessigester und Cyklopentanon mit Natriumäthylat.

---

[1]) Engelmann, Ann. Chem. 231, 67 (1885). Bildung von Äthyliden-dibenzoylessigester,

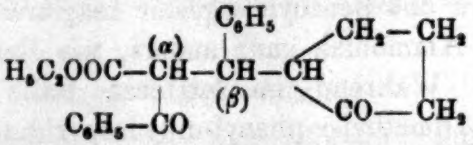


II. a) Benzalbenzoylessigester und Methylcyklohexanon mit Piperidin usw.

b) Benzalbenzoylessigester und Methylcyklohexanon mit Natriumäthylat.

I. Benzalbenzoylessigester und Cyklopentanon.

a) Mit Piperidin oder Diäthylamin. — Bildung des α-Benzoyl-β-Phenyl-β-cyklopentanonyl-äthan-α-carbonsäureesters,



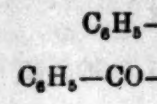
Eine Lösung von 5 g Benzalbenzoylessigester und 1,5 g Cyklopentanon in möglichst wenig Benzol wird nach und nach mit 20 Tropfen Piperidin (oder Diäthylamin) versetzt. Sie bleibt eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen und hinterläßt beim Eindunsten einen dunkelroten Rückstand, der auch nach dem Abblasen mit Wasserdämpfen (Entfernung überschüssigen Cyklopentanons) syrupös bleibt. Da alle Versuche, Krystalle daraus zu isolieren, erfolglos waren, wurde der darin enthaltene Diketonester in Form seines Disemicarbazons abgeschieden.

Disemicarbazon. Darstellung in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 200° unter starker Zersetzung. Ausbeute gut.

I. 0,2000 g gaben 0,4630 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
II. 0,1245 g gaben 19,4 ccm N bei 23° und 752 mm.
III. 0,1055 g gaben 16,1 ccm N bei 22° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{30}O_4N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	62,75	63,13	—	—	%
H	6,27	6,33	—	—	„
N	17,53	—	17,36	17,10	„.

b) Mit Natriumäthylat. — Bildung des Natriumsalzes der Benzalbenzoylessigsäure,



Gibt man Natriumäthylat ($^1/_5$ Mol.) zu einer absolut alkoholischen Lösung von Benzalbenzoylessigester (1 Mol.) und Cyklopentanon (1 Mol.), so gesteht die Reaktionsmasse bei Zimmertemperatur unter Rotbraunfärbung im Laufe einer halben Stunde zu dem Natriumsalze der Benzalbenzoylessigsäure. Es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1575 g gaben 0,4250 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3Na$:		Gefunden:
Na	8,39	8,73 % .

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes wurden in geringer Ausbeute zwei andere Substanzen (Schmp. 124° bzw. 182° bis 183°) isoliert. Ich habe sie nicht weiter untersucht, auch nicht in größerer Menge dargestellt, weil ja doch auf diesem Wege der Ester nur verseift und keine Addition an das Pentanon unter Bildung des erwarteten Diketons erzielt wurde.

Das Natriumsalz der Benzalbenzoylessigsäure entsteht auch in nahezu quantitativer Ausbeute bei Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung des Esters bei Zimmertemperatur. Die Lösung färbt sich citronengelb und scheidet allmählich das weiße Salz ab.

Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 155°—156° schmelzen.

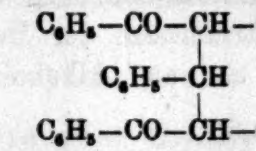
I. 0,1320 g gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
II. 0,1110 g gaben 0,3100 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	76,19	76,13	76,16 %
H	4,76	4,96	5,10 „ .

Sie ist identisch mit einer schon früher von Robertson (s. o.) und von Ruhemann (s. o.) auf anderen Wegen dargestellten Säure. Durch Kochen mit Wasser, schneller natürlich durch Natronlauge, wird sie unter Entbindung von Kohlensäure und zeitweisem Auftreten von Benzalacetophenon zersetzt.

II. Benzalbenzoylessigester und Methylcyklohexanon.

a) Mit Piperidin. — Bildung des Benzaldibenzoylessigesters,



Auf Zusatz von 20 Tropfen Piperidin zu einer alkoholischen Lösung von 5 g Benzalbenzoylessigester und 2 g Methylcyklohexanon scheidet sich nach einwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur ein reichlicher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den bei 129°—130° schmelzenden Benzaldibenzoylessigester liefert. Dieser Ester ist identisch mit demjenigen Ester (Diketoform), der zuerst wohl von Robertson[1]) und später von Bertini[2]) erhalten worden ist.

0,1845 g gaben 0,4985 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{28}O_6$:		Gefunden:
C	73,72	73,68 %
H	5,93	6,08 „ .

Die alkoholischen Mutterlaugen wurden eingeengt und der ölige Rückstand zur Entfernung des unveränderten Methylcyklohexanons mit Wasserdämpfen destilliert. Der nicht flüchtige Anteil erstarrte und bestand zum größten Teile aus unverändertem Benzalbenzoylessigester.

Gibt man die obigen Ingredienzen nicht in alkoholischer Lösung, sondern bei Gegenwart von wenig Benzol zusammen, so bleibt der Benzalbenzoylessigester unverändert.

b) Mit Natriumäthylat.

Dieser Versuch verlief in gleicher Weise wie der mit Cyklopentanon (s. o. unter I b). Der Benzalbenzoylessigester wird verseift, das Methylcyklohexanon bleibt zum größten Teile unverändert.

---

[1]) Dissertation, Leipzig 1899.

[2]) Ch. Centralbl. 1903, II, S. 1270.

Die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter Citronenöle;

von

E. Böcker.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co.-Leipzig.]

Bekanntlich besteht das natürliche Citronenöl zum weitaus größten Teil aus geruchlich indifferenten Kohlenwasserstoffen, und zwar zu ca. 90% aus Terpenen und zu ca. 2% aus Sesquiterpenen. Von den restlichen 8% entfallen ca. 2% auf nichtflüchtige geruchlose Pflanzenwachsstoffe (Citrapten) und ca. 6% auf flüchtige sauerstoffhaltige Verbindungen, die eigentlichen Träger des Citronenaromas. Die Absonderung dieser Aromastoffe von der großen Masse indifferenter und in verdünntem Alkohol sehr schwer löslicher Begleitstoffe ist mehr und mehr zu einem praktischen Bedürfnis geworden, besonders im Interesse verschiedener Zweige der Getränkeindustrie, denen die Verwendung des in verdünntem Alkohol wenig löslichen natürlichen Citronenöls große Schwierigkeiten bereitete. So ist denn das „Konzentrieren" des natürlichen Citronenöls, d. h. die mehr oder minder vollständige Beseitigung der Kohlenwasserstoffe, ein wichtiger Fabrikationszweig für die Industrie der ätherischen Öle geworden. Im großen und ganzen kann man unter den Handelspräparaten drei Sorten unterscheiden: den höchsten Konzentrationsgrad weist das „terpen- und sesquiterpenfreie" Citronenöl auf; es ist frei von allen Kohlenwasserstoffen und besteht ausschließlich aus den Aromastoffen des natürlichen Citronenöls. Den zweiten Grad vertritt das „terpenfreie" Citronenöl, das neben den Aromastoffen meist ca. 20—35% Sesquiterpene enthält. An dritter Stelle endlich steht das sogenannte „konzentrierte" Citronenöl, das in der Regel zu etwa 20% aus Aromastoffen und zu etwa 80% aus Kohlenwasserstoffen, Terpenen und Sesquiterpenen, besteht.

Der wirtschaftliche Wert der durch Konzentrieren aus dem natürlichen Citronenöl erhältlichen Präparate richtet sich

also nach dem Grade, bis zu welchem jeweils die Kohlenwasserstoffe entfernt worden sind. Es ist daher für die Wertbestimmung dieser Erzeugnisse von großem Nutzen, den Kohlenwasserstoffgehalt konzentrierter Citronenöle auf direktem Wege bestimmen zu können. Eine derartige Methode, an welcher es bislang fehlte, soll im folgenden beschrieben werden.

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß dem zu untersuchenden Öl die Aromastoffe entzogen werden. Das geschieht auf zweierlei Art: zuerst wird das Citral, das ca. $^2/_3$ der gesamten Aromastoffe ausmacht, mittels Natriumsulfitlösung dem Gemisch entzogen. Das übrigbleibende Drittel Aromastoffe wird durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol entfernt, dessen Stärke so gewählt ist, daß die Kohlenwasserstoffe bei Einhaltung gewisser Kautelen fast gänzlich ungelöst hinterbleiben. — Der Gang des Verfahrens ist folgender:

10 ccm des zu untersuchenden Öls werden mittels Pipette in einen Cassiakolben gebracht, in welchem dann nach der Methode von **Burgess** mittels 40prozent. frischer Natriumsulfitlösung die Citralbestimmung ausgeführt wird. Sollte — wie in der Regel zu erwarten — das von der Sulfitlösung nicht aufgenommene Öl weniger als 6 ccm betragen, so wird noch eine zweite Citralbestimmung mit 5 oder, wenn erforderlich, 10 ccm Öl ausgeführt. Das unangegriffene Öl beider Citralbestimmungen wird vereinigt. 5 ccm dieses citralfreien Öls werden nun mittels Pipette in einen Scheidetrichter von etwa 600—700 ccm Inhalt gebracht, in den unmittelbar vorher 500 ccm auf 0° bis −2° abgekühlter Sprit von genau 51 Volumprozenten (**Tralles**) eingefüllt waren. Der Scheidetrichter wird sofort mit straffem Korkstopfen verschlossen und mehrmals umgeschüttelt, so daß das Öl in sehr feine Verteilung gebracht wird. Dabei gehen die Aromastoffe des Citronenöls in Lösung, während die Kohlenwasserstoffe beinahe völlig unangegriffen bleiben. Nach dem Schütteln wird der Scheidetrichter (Kork nach unten) in ein Kältebad von kleinen Eisstückchen gebracht und darin etwa 8—10 Stunden lang bei 0° belassen. Während dieser Zeit sammeln sich die staubfeinen Öltröpfchen an der Oberfläche der Spritlösung und schließen sich dort zu größeren Tropfen zusammen. Der Scheidetrichter wird nach der angegebenen Zeit aus dem Kältebad heraus-

genommen, langsam in die richtige Lage aufgerichtet und in ein Stativ gehängt. Man wartet nun ab, bis die Spritlösung sich so weit geklärt hat, daß höchstens noch ein leichter Schleier bemerkbar ist[1]), und läßt dann den Sprit langsam bis auf etwa 10 ccm ab. Nun spült man die an der Trichterwand etwa haften gebliebenen Öltröpfchen mit eiskaltem 50prozent. Sprit nach, wobei man sich zweckmäßig einer 10 ccm-Pipette bedient, deren Auslaufspitze man an der innern Trichterhalswandung im Kreis herumführt. Auf diese Weise hat man alles ungelöst gebliebene Öl im untersten spitz zulaufenden Teil des Scheidetrichters versammelt. Man wartet wieder völlige Klärung des durch die Nachspülung trübe gewordenen Sprits ab und läßt dann den Sprit so weit als möglich ab. Das im Scheidetrichter verbleibende, zum Teil noch schaumige Öl überläßt man zunächst der Klärung, um es dann vorsichtig in einen mit Zehntelkubikzentimetereinteilung versehenen Meßzylinder abzulassen. Dabei wird wieder mit etwas eiskaltem 51prozent. Sprit nachgespült. Das Ausflußrohr des Scheidetrichters muß kurz und eng sein, um den quantitativen Übergang des Öls in den ebenfalls eng zu wählenden Meßzylinder (Rohrweite etwa wie beim Cassiakolben, oberer Teil trichterförmig erweitert) zu erleichtern. Sehr zweckmäßig ist es, für diese Bestimmung sich einen Scheidetrichter anfertigen zu lassen, dessen unterer Teil in ein graduiertes Rohr übergeht. Dadurch erübrigt sich das Überführen des ungelösten Öls in einen besonderen Meßzylinder.

Nachdem sich das Öl vollkommen geklärt hat — bei hartnäckigem Schaum gebe man einige Tropfen verdünnte Essigsäure hinzu —, wird sein Volumen abgelesen. Die Berechnung des Resultats geschieht in der Weise, daß man sich die angewandten 5 ccm citralfreien Öls durch das dazugehörige Quantum Citral zum ursprünglichen Öl ergänzt denkt und nun auf dies vergrößerte Volum das ermittelte Volum ungelösten Öls bezieht. Hätte z. B. die Citralbestimmung 50% Citral ergeben und wären von den angewandten 5 ccm citralfreien Öls 2,5 ccm ungelöst zurückgeblieben, so wären diese 2,5 ccm zu

[1]) Die Klärung erfordert meist $^1/_2$ Tag, es kann aber auch 1 bis 2 Tage dauern, zumal, wenn das untersuchte Öl bereits etwas verharzt ist.

beziehen auf ein Gesamtvolum von 10 ccm ursprünglichen Öls, der ermittelte Kohlenwasserstoffgehalt betrüge also 25 Volumprozent.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist an einer ganzen Reihe von Versuchsmischungen mit gutem Erfolg erprobt worden. Zur Herstellung dieser Mischungen dienten Citronenterpene, Citronensesquiterpene und völlig terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl. Nachstehend die Eigenschaften dieser drei Komponenten.

Citronenterpene:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8515
Optische Drehung	= + 63°30′

Citronensesquiterpene:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8980
Optische Drehung	= — 33°

Citronenöl terpen- und sesquiterpenfrei:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8997
Optische Drehung	= — 1°40′
Löslich in 69 volumprozent. Sprit .	= 1:1,9 u. m.
Löslich in 60 volumprozent. Sprit .	= 1:6,5 u. m.
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 61,5%

Um nicht bei jeder einzelnen Versuchsmischung die Citralbestimmung ausführen zu müssen, habe ich gleich 200 ccm des terpen- und sesquiterpenfreien Citronenöls nach der Burgessschen Methode vom Citral befreit und das hierbei erhaltene citralfreie Öl für die einzelnen Versuchsmischungen verwandt, an denen dann natürlich nur noch die Spritwaschmethode auszuführen war. Die Entcitralisierung geschah in zwei Portionen zu 100 ccm im 3-Literrundkolben im Wasserbad, dazu wurden je 400 g Natriumsulfit, frisch gelöst in 600 g Wasser, verwandt. Die Neutralisierung der frei werdenden Natronlauge geschah mittels 20prozent. Essigsäure. Der Prozeß war nach etwa 1 Stunde beendet. Die 200 ccm terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl ergaben 80 ccm citralfreies Öl, was einem Citralgehalt von 60 Volumprozent entspricht. Das citralfreie Öl besaß folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,9117
Optische Drehung	= — 3°13′
Löslich in 69 volumprozent. Sprit .	= 1:2 u. m.
Löslich in 60 volumprozent. Sprit .	= 1:15 u. m.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, welche Resultate die neue Methode bei den Versuchsmischungen lieferte. Bei

allen Mischungen ist der Einfachheit halber nur die Kohlenwasserstoffkomponente aufgeführt, den Rest bis 100% nimmt stets das citralbefreite terpen- und sesquiterpenfreie Citronenöl ein. Die in [] gesetzten Prozentzahlen bedeuten den auf ursprüngliches citralhaltiges Öl berechneten Kohlenwasserstoffgehalt der Mischungen.

Angewandt		Ermittelt	
Misch. 1: 80% [61,5]	Citronenterpene	74 % [56,92]	Kohlenwasserstoffe
„ 2: 80% [61,5]		72 % [55,38]	
„ 3: 80% [61,5]	Citronensesquiterpene	75,5% [58,1]	Kohlenwasserstoffe
„ 4: 80% [61,4]		75 % [57,7]	
„ 5: 40% [21,05]	Citronenterpene	37,5% [19,73]	Kohlenwasserstoffe
„ 6: 40% [21,05]		36,5% [19,21]	
„ 7: 40% [21,05]	Citronensesquiterpene	42,5% [22,36]	Kohlenwasserstoffe
„ 8: 40% [21,05]		39 % [20,52]	
„ 9: 20% [9,09]	Citronenterpene	20,5% [9,31]	Kohlenwasserstoffe
„ 10: 20% [9,09]		18 % [8,18]	
„ 11: 20% [9,09]	Citronensesquiterpene	22 % [10]	Kohlenwasserstoffe
„ 12: 20% [9,09]		20 % [9,09]	
„ 13: 10% [4,25]	Citronenterpene	9 % [3,83]	Kohlenwasserstoffe
„ 14: 10% [4,25]		7,5% [3,19]	
„ 15: 10% [4,25]	Citronensesquiterpene	10,5% [4,46]	Kohlenwasserstoffe
„ 16: 10% [4,25]		10,5% [4,46]	
„ 17: 5% [2,06]	Citronenterpene	3,5% [1,44]	Kohlenwasserstoffe
„ 18: 5% [2,06]		3,5% [1,44]	
„ 19: 5% [2,06]	Citronensesquiterpene	4,5% [1,85]	Kohlenwasserstoffe
„ 20: 5% [2,06]		4 % [1,73]	

Die erhaltenen Werte sind bei den Versuchsmischungen, bei denen Citronenterpene verwandt sind, fast durchweg etwas zu niedrig. Das hängt damit zusammen, daß die Terpene in verdünnten Spriten etwas besser löslich sind als die Sesquiterpene. Immerhin scheint mir aus den vorstehenden Versuchen hervorzugehen, daß die Methode für die quantitative Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts konzentrierter Citronenöle brauchbar ist. Ich habe diese Methode denn auch an zahlreichen Handelsölen zur Anwendung gebracht. Nachstehend einige Beispiele:

Ein terpenfreies Citronenöl eigner Fabrikation ergab folgende Werte:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8997
Optische Drehung	= — 7° 11′
Löslich in Sprit von 80 Vol.-% .	= 1:1,3 u. m.
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 51,5 %
Kohlenwasserstoffgehalt	= 21 %

Ein terpen- und sesquiterpenfreies Citronenöl eigner Fabrikation lieferte folgende Daten:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,9004
Optische Drehung	= — 2° 50′
Löslich in Sprit von 60 Vol.-% .	= 1:6,3 u. m.
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 62 %
Kohlenwasserstoffgehalt	= nicht meßbare Spuren

Ein als terpenfrei bezeichnetes Citronenöl vom englischen Markte zeigte folgendes Bild:

Spez Gew. bei + 15°	= 0,8999
Optische Drehung	= — 6° 25′
Löslich in Sprit von 80 Vol.-% . . .	= 1:2,3, bei weiterem Zusatz trübend
Citralgehalt (nach Burgess)	= 42 %
Kohlenwasserstoffgehalt	= 29 %

Ein aus Italien stammendes, ebenfalls als terpenfrei bezeichnetes Citronenöl besaß folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei + 15° . . .	= 0,8950
Optische Drehung	= — 4° 20′
Löslich in Sprit von 80 Vol.-%	= 1:1,2 u. m., mit Fluoreszenz
Citralgehalt (nach Burgess) .	= 50 %
Kohlenwasserstoffgehalt . . .	= 26 %

Mit ihrem Kohlenwasserstoffgehalt von 25—30 % stellen die letztgenannten beiden Öle den Durchschnittstyp der terpenfreien Citronenöle des Handels auf, wie sie normalerweise durch Entfernung aller Terpene aus dem natürlichen Citronenöle erhalten werden. Berücksichtigt man, daß das natürliche Citronenöl (wie eingangs erwähnt) ca. 6 % Aromastoffe und ca. 2 % Sesquiterpene enthält, so kann man nicht umhin, einen Kohlenwasserstoffgehalt (in diesem Fall Sesquiterpengehalt) von 25—30 % beim terpenfreien Citronenöl als erlaubt zu bezeichnen. Wesentlich anders sind indes die Erfahrungen, die ich an Handelsölen machte, welche ihrer Bezeichnung nach keine Kohlenwasserstoffe mehr enthalten sollten. Wie aus den nachfolgenden Analysen hervorgeht, wiesen diese Öle entgegen ihrer ausdrücklichen Bezeichnung „sesquiterpenfrei" zum Teil sehr beträchtliche Mengen von Sesquiterpenen auf.

Ein Öl deutschen Ursprungs besaß folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,9008
Optische Drehung	= — 3° 15′
Löslich in Sprit von 80 Vol.-% .	= 1:0,7 u. m.
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 71 % (!)
Kohlenwasserstoffgehalt	= 8 %

Ein italienisches Öl lieferte folgende Werte:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8968
Optische Drehung	= — 5° 50′
Löslich in Sprit von 69 Vol.-% .	= 1:27 u. m.
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 62%
Kohlenwasserstoffgehalt	= 12%

Ein Öl vom englischen Markt gab folgendes Bild:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8983
Optische Drehung	= — 3° 10′
Löslich in Sprit von 80 Vol.-% .	= 1:1 u. m.
Nicht klar löslich in Sprit von 69 Vol.-%	
Citralgehalt (nach Burgess) . .	= 52%
Kohlenwasserstoffgehalt	= 22% (!)

Besonders dieser letzte Fall beweist schlagend die Notwendigkeit einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts konzentrierter Citronenöle. Der Umstand, daß zu dieser Untersuchung nur geringe Mengen (10 bis 20 ccm) des teuren Materials erforderlich sind, ermöglicht die Anwendung dieser Methode wohl in den allermeisten Fällen. Sollten größere Materialmengen zur Verfügung stehen, so kann man das oben beschriebene Verfahren nach der Richtung vervollständigen, daß man außer der Menge auch Art und Eigenschaften der abgesonderten Kohlenwasserstoffe analytisch ermittelt. Hierzu verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

100—200 ccm des zu untersuchenden Öls werden einer fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Dabei gehen etwa vorhandene Terpene in den ersten Fraktionen über. Man destilliert nur so lange, als die Fraktionen (die man etwa 10 ccm groß wählt) noch Rechtsdrehung aufweisen. Diese rechtsdrehenden Fraktionen vereinigt man als „terpenhaltigen Anteil", der ganze Rest des Öls bildet den „sesquiterpenhaltigen Anteil". Jeder dieser beiden Anteile wird nun gesondert nach der Burgessschen Methode vom Citralgehalt befreit. Die übrigbleibenden Ölmengen werden dann, ebenfalls gesondert, mit der hundertfachen Menge eiskalten 51prozent. Sprits in der gleichen Weise behandelt, wie oben ausgeführt. An Stelle des Scheidetrichters treten natürlich größere Glasflaschen, die man nach beendetem Schütteln in Kältebäder stellt, bis sich die etwa ungelöst bleibenden Ölteilchen an der Oberfläche gesammelt haben. Nach völliger Klärung des Sprits wird vorsichtig abgehebert. Die abgeschiedenen Öle werden gesondert gesammelt und ihrem Volum nach bestimmt. Aus den so erhaltenen Mengen berechnet man dann in der oben beschriebenen Weise einerseits den Gehalt an Terpenen (erhalten aus dem „terpenhaltigen Anteil"), andererseits den Gehalt an Sesquiterpenen (erhalten aus dem „sesquiterpenhaltigen Anteil"). Um sie noch näher als solche zu identi-

fizieren, untersucht man sie auf ihr optisches Drehungsvermögen. Die Citronenterpene (Hauptbestandteil d-Limonen) weisen starke Rechtsdrehung, die Citronensesquiterpene (Hauptbestandteil das linksdrehende Bisabolen)[1]) beträchtliche Linksdrehung auf. Weitere Identifizierung kann einerseits durch Darstellung des bekannten Limonentetrabromids, andererseits durch Überführung in das Bisabolentrichlorhydrat[1]) erfolgen.

Ich habe nach dieser Methode eine Versuchsmischung (200 ccm) untersucht, die zu 5 Vol.-Proz. aus Citronenterpenen, zu 20 % aus Citronensesquiterpenen und zu 75 % aus terpen- und sesquiterpenfreiem Citronenöl bestand. Die Mischung besaß folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei + 15°	= 0,8971
Optische Drehung	= — 4° 25′
Löslich in 80volumprozent. Sprit .	= 1:0,9 u. m.

Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich 4 Fraktionen zu je 10 ccm mit optischer Rechtsdrehung. Diese 40 ccm wurden als „terpenhaltiger Anteil" vereinigt, optische Drehung = + 13° 40′. Der Rest, ca. 160 ccm „sesquiterpenhaltiger Anteil", wies eine Linksdrehung von 6° 15′ auf. Durch Behandlung mit frischer 40prozent. Natriumsulfitlösung nach der Methode von Burgess wurden insgesamt 94 ccm Citral = 47 Vol.-Proz. aus beiden Anteilen entfernt, nämlich 14 ccm aus dem terpenhaltigen, 80 ccm aus dem sesquiterpenhaltigen Anteil. Die Extraktion mit eiskaltem 51prozent. Sprit lieferte aus ersterem Anteil 7,8 ccm Terpene = 3,9 %, aus letzterem Anteil 37,6 ccm Sesquiterpene = 18,8 %. Es waren also insgesamt 22,7 Vol.-Proz. Kohlenwasserstoffe ermittelt, während 25 Vol.-Proz. im Versuchsöl wirklich enthalten waren. Sicherlich ein recht befriedigendes Ergebnis.

Das optische Drehungsvermögen der zurückerhaltenen Terpene war freilich nicht unbeträchtlich geringer, als das der zur Versuchsmischung verwandten, nämlich + 51° gegenüber + 63° 30′. Ebenso zeigten auch die wiedererhaltenen Sesquiterpene nicht mehr ihre ursprüngliche Linksdrehung von 33°, sondern eine solche von nur 26° 35′. Es hängt dies damit zusammen, daß die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe etwas Sprit und auch Spuren von sauerstoffhaltigen Verbindungen des Citronenöls enthalten, während andererseits der Sprit auch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen in sich aufnimmt. Es findet also bis zu einem gewissen Grade ein Austausch von Kohlenwasserstoffen gegen Sprit und Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen statt. Durch Verwendung des Sprits in eiskaltem Zustande ist dieser Austausch zwar auf ein Mini-

[1]) Berichte von Schimmel & Co., Oktober 1909, S. 50.

mum reduziert, ganz ausschalten läßt er sich jedoch nicht. Um die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe in noch reinerer Form zu erhalten, wäscht man sie mit etwa der 20fachen Menge eiskalten 51prozent. Sprits und dann mit etwa der 5fachen Menge destillierten Wassers nach. Auf diese Weise erhielt ich 6,2 ccm Terpene von $+57^0$ und 34,3 ccm Sesquiterpene von $-27^0\,45'$ optischer Drehung.

Auch an einem Handelspräparat habe ich diese modifizierte Bestimmungsmethode mit bestem Erfolg in Anwendung gebracht, und zwar an dem als „sesquiterpenfrei" bezeichneten aus England bemusterten Öl, dessen ich bereits oben Erwähnung getan. In diesem Öl, von dem mir 100 g zur Verfügung standen, konnte ich 3,2% Terpene ($\alpha_D = +52^0$) und 17,4% Sesquiterpene ($\alpha_D = -28^0\,15'$), also insgesamt 20,6 Vol.-Proz. Kohlenwasserstoffe nachweisen. Dies Resultat stimmt also recht gut mit dem an 15 ccm des gleichen Öles nach der einfachen Methode erhaltenen Befund von 22% Kohlenwasserstoffen (s. oben) überein. 1 g der Sesquiterpene benutzte ich dazu, das Bisabolentrichlorhydrat daraus herzustellen. Ich löste das Gramm, das sich in einem 15 ccm-Erlenmeyerkölbchen befand, mit 5 ccm wasserfreien Schwefeläthers und leitete in die in Eiswasser gestellte Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Die Lösung nahm dabei ein dunkelbraune Färbung an. Dann vertrieb ich den Schwefeläther auf dem Wasserbade und fügte ca. 5 ccm 90prozent. Sprit zum heißen Rückstande. Beim Erkalten schieden sich sehr reichliche Mengen des Bisabolentrichlorhydrats aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 90prozent. Alkohol den korrekten Schmelzpunkt $+79{,}4^0$ zeigte. Als Nebenprodukt wurden geringe Mengen eines öligen, in 90prozent. Alkohol schwer löslichen Körpers erhalten, in welchem man wohl ein unreines Chlorhydrat des begleitenden Sesquiterpens Cadinen[1]) vermuten darf. — Von diesem reichlich 20 Vol.-Proz. wertlose Kohlenwasserstoffe enthaltenden, ganz zu Unrecht als „sesquiterpenfrei" bezeichneten Citronenöl hatte eine englische Autorität in einem vielverbreiteten Gutachten behauptet, es sei „frei von Terpenen und Sesquiterpenen"!

Es ist wahrscheinlich, daß in ähnlicher Weise, wie bei dem hier beschriebenen Verfahren, sich auch bei anderen konzentrierten ätherischen Ölen der Gehalt an Kohlenwasserstoffen wird bestimmen lassen. Dahin zielende Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

---

[1]) Berichte von Schimmel & Co., Okt. 1909, S. 51.

Die carbaminsauren Salze als Zwischenprodukte beim Hofmannschen Abbau der Säureamide;

von

Ernst Mohr.

Vor mehreren Jahren beschrieb ich einige Versuche[1]), welche zeigten, daß beim Abbau des Benzoylchloramids, $C_6H_5.CO.NHCl$, zum Anilin mittels Barytwasser phenylcarbaminsaures Baryum, $(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + 2H_2O$, als Zwischenprodukt auftritt. Von den hierher gehörigen Arbeiten war mir leider die älteste[2]) unbekannt geblieben; erst kürzlich wurde ich auf sie durch einen Hinweis in der Arbeit von Weerman[3]) aufmerksam gemacht. Hoogewerff und van Dorp[2]) haben nämlich bereits 1889 nachgewiesen, daß bei der Zersetzung der Mononitrobenzoylbromamide, $NO_2.C_6H_4.CO.NHBr$, in wäßrig alkalischer Lösung die Alkalisalze der Mononitrophenylcarbaminsäuren, $NO_2.C_6H_4.NH.CO_2Me + H_2O$, leicht isoliert werden können. Diese Versuchsergebnisse sind wohl deshalb ziemlich unbekannt geblieben, weil sie ohne die Analysenzahlen mitgeteilt und wahrscheinlich aus diesem Grunde nicht ins Lexikon der Kohlenstoffverbindungen aufgenommen wurden.

Auf ein anderes, ähnliches Versehen in meiner Mitteilung (a. a. O., S. 230, 1. Fußnote) machte mich Herr Hoogewerff freundlichst aufmerksam: auf die theoretische Bedeutung der Bildung des sog. Oxycarbanils, $C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle CO$, aus Salicylsäureamid hat schon drei Jahre vor Gräbe und Rostovzeff[4]) van Dam[5]) hingewiesen.

Zum Schluß möchte ich noch hervorheben, daß ich überall dort, wo ich von der Hofmannschen Reaktion sprach, ganz allgemein den Abbau der Säureamide zu Aminen im Auge hatte. Meine Versuche wurden aber immer nach dem Hoogewerff-van Dorpschen Verfahren (mittels Natriumhypochlorit) durchgeführt, das ja nicht nur beim Abbau des Benzamids und Phtalimids der ursprünglichen Hofmannschen Methode (aufeinanderfolgende Behandlung des Amids erst mit Brom und dann mit Alkalilauge) überlegen ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **73**, 228 (1906).
[2]) Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **8**, 199 (1889).
[3]) Weerman, Ann. Chem. **401**, 4 (1913).
[4]) Gräbe u. Rostovzeff, Ber. **35**, 2747 (1902).
[5]) van Dam, Rec. trav. chim. **18**, 408 (1899).

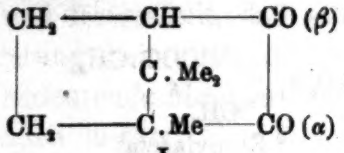
Über Epicampher (β-Campher);

von

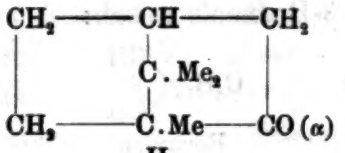
Julius Bredt und William Henry Perkin jun.

[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen, sowie aus den chemischen Instituten der Universitäten Manchester und Oxford.]

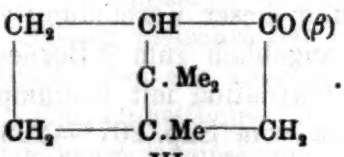
Die beiden Sauerstoffatome des Campherchinons (I) sind von Claisen und Manasse durch die Buchstaben „α" und „β" unterschieden worden, wobei „α" den im gewöhnlichen Campher bereits vorhandenen, „β" den zweiten im Campherchinon neu eingeführten Sauerstoff kennzeichnen sollte. Demzufolge ließen sich die beiden möglichen, von diesem Diketon ableitbaren Monoketone als α-Campher (II) und β-Campher (III) bezeichnen.



I.



II.



III.

Da uns die Darstellung des β-Camphers, welcher von Perkin Epicampher genannt wurde, in Aachen[1]) und Manchester[2]) zu gleicher Zeit nach verschiedenen Methoden gelang, so hielten wir es im Interesse der Sache für ratsam, mit vereinten Kräften darüber weiter zu arbeiten.[3]) Die nachfolgende Abhandlung ist das Ergebnis dieses Übereinkommens.

Bekanntlich hat J. Bredt zuerst den Beweis geführt, daß die von ihm aufgestellte Formel (II) für den α-Campher die

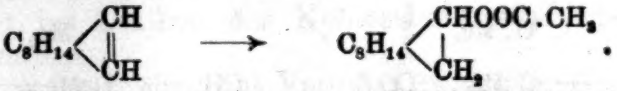
[1]) Chemiker-Ztg. **35**, 765 (1911).
[2]) Proc. Chem. Soc. **27**, 166 (1911).
[3]) Proc. Chem. Soc. **28**, 56 (1912).

wahrscheinlichste ist und alle vorausgegangenen und späteren Beobachtungen in der Campherreihe haben durch diese Konstitutionsformel ihre richtige Erklärung gefunden.

Der Epicampher ist vom chemischen Standpunkt eine ebenso interessante Verbindung wie der Campher selbst. Es erscheint einleuchtend, daß die Untersuchung des Epicamphers und besonders der Vergleich zwischen ihm und dem gewöhnlichen Campher bezüglich ihrer Eigenschaften und Derivate ein sehr anziehendes Problem bilden mußte. So kann es nicht Wunder nehmen, daß bereits früher von verschiedenen Seiten Versuche zur Darstellung dieses isomeren Camphers gemacht worden sind, wenn auch ohne den gewünschten Erfolg.[1])

Im Jahre 1903 berichtete G. Wagner[2]) über die ihm angeblich gelungene Herstellung des β-Camphers und beschrieb seine Eigenschaften sowie die einer Reihe von Derivaten.

Wagner unterwarf Bornylen der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum und erhielt dabei eine Verbindung, die er für das Acetat des β-Borneols ansah:



Bornylen → β-Bornylacetat.

Durch Verseifung dieser Verbindung vom Sdp. 229°—230° (755 mm) kam er angeblich zum β-Borneol vom Schmp. 203° bis 204°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gewann er daraus ein Keton vom Sdp. 207°—208° und vom Schmp. 160°—161°, den vermeintlichen β-Campher. Er stellte davon unter anderem das Oxim (Schmp. 119°—119,5°) und das Semicarbazon (Schmp. 201°—202°) her.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Entdeckung des Epicamphers hat dagegen gezeigt, daß in Wirklichkeit die Eigenschaften dieser Verbindung und der zugehörigen Derivate durchaus andere sind, als Wagner angibt. Epicampher zeigt den Sdp. 212° und den Schmp. 183,5°—184°. Derselbe bildet ein Oxim vom Schmp. 103°—104° und ein Semicarbazon vom

---

[1]) Duden u. Macintyre, Ann. Chem. 313, 59 (1900); Haller u. Blanc, Compt. rend. 141, 697 (1905).

[2]) Chem. Ztg. 1903, S. 271; Ber. 36, 4602 (1903).

Schmp. 236°—238°. Das Epiborneol weicht in seinem Schmp. 182° um 20° von den Angaben Wagners ab. Andererseits zeigt der gewöhnliche Campher den Sdp. 207° und den Schmp. 179°, er bildet ein Oxim vom Schmp. 119°, ein Semicarbazon vom Schmp. 246°—248° und ein Borneol vom Schm. 203°. Letzterer stimmt mit dem Schmelzpunkt des Wagnerschen β-Borneols überein, ebenso wie der Schmelzpunkt des Campheroxims mit dem des Wagnerschen Oxims zusammenfällt.

Durch die Untersuchungen von Bredt[1]) ist endgültig festgestellt worden, daß der Kohlenwasserstoff, von dem Wagner ausgegangen ist, kein einheitliches Bornylen war, sondern ein Gemisch desselben mit anderen Nebenprodukten, bestehend aus Camphen oder Cyclen.[2]) Zweifellos war das von Wagner erhaltene Keton unreiner α-Campher, wie die vorstehend mitgeteilten physikalischen Konstanten dieser Verbindung und ihrer Derivate erkennen lassen.

Zur weiteren Aufklärung dieser Frage haben Bredt und Hilbing[3]) Wagners Versuche mit reinem Bornylen wiederholt und festgestellt, daß selbst aus diesem bei der Essigsäureanlagerung kein einheitliches Produkt entsteht. Zwar bilden sich bedeutende Mengen (86%) eines bei 103°—104° (14 mm) siedenden Esters, aber bei der Verseifung dieses Esters entsteht ein Borneol, das ein Gemenge verschiedener Körper darstellt. Es schmolz zunächst unscharf bei 175°—178°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt fortwährend. Ein einheitliches Produkt war nicht zu erhalten. Es ist auch kaum anzunehmen, daß die Essigsäure sich an Bornylen nur in dem von Wagner angenommenen Sinne anlagert; viel wahrscheinlicher ist, daß sich dabei teil-

---

[1]) Ann. Chem. 366, 52 (1909); vgl. Tschugaeff u. Budrick, Ann. Chem. 388, 280 (1912); G. Henderson u. W. Caw, Journ. Chem. Soc. 101, 1416 (1912).

[2]) Nach Tschugaeff (a. a. O.) besteht das Nebenprodukt, bei dem von ihm angegebenen Darstellungsverfahren des Bornylens, ausschließlich aus Cyclen. Auffallend erscheint, daß dieses Cyclen, welches gegen Permanganat dermaßen beständig ist, daß dadurch eine Trennung vom Bornylen unter Zerstörung des letzteren erreicht wurde, andererseits von Wasserstoffsuperoxyd leichter oxydiert wird, als Bornylen. Darauf beruht das Reinigungsverfahren des Bornylens von Henderson u. Caw (a. a. O.).

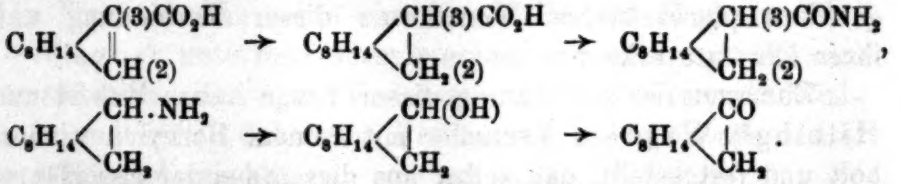
[3]) Dies. Journ. [2] 84, 783 (1911).

weise ein Ester bildet, der durch Verseifen zu Produkten der α-Reihe führt.

Bevor wir zur Beschreibung der Methoden übergehen, nach denen der Epicampher dargestellt wird, mögen einige dahingehende Versuche angeführt werden, welche bisher nicht zum Ziele geführt haben.

I. Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf das Camphancarbonsäureamid.

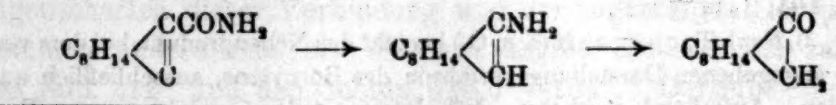
Zunächst wurde Bornylen-3-carbonsäure[1]) zu Camphan-3-carbonsäure reduziert. Das Amid dieser Säure wurde durch die Hofmannsche Reaktion in Epibornylamin verwandelt, welches mittels salpetriger Säure in Epiborneol und durch weitere Oxydation in Epicampher umgewandelt werden sollte:



Das Experiment führte zu einer basischen Substanz, daraus entstand bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Gemenge von Borneolen, die bisher nicht voneinander getrennt werden konnten. Der Versuch soll später wiederholt werden, nachdem wir unsere Erfahrungen an dem Epibornylamin, welches durch Reduktion des Epicampheroxims erhalten werden kann, vervollständigt haben.

II. Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf Bornylencarbonsäureamid.

Bornylen-3-carbonsäure sollte zunächst durch unterbromigsaures Alkali in β-Aminobornylen und dann durch Salzsäure in Epicampher übergehen:

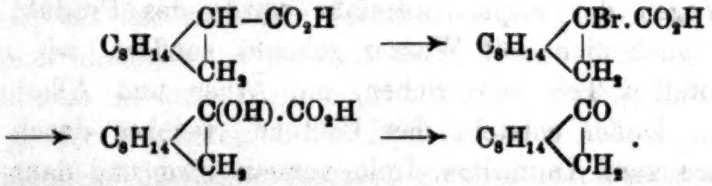


[1]) Dies. Journ. [2] 84, 779. Wir bezeichnen die Stellung des Carboxyls in den Carbonsäuren des Camphans und Bornylens nach dem Vorbild von A. v. Baeyer mit Zahlen, die Anwendung der Buchstaben „α und β" muß für die Substitutionsprodukte dieser Carbonsäuren vorbehalten bleiben, sie könnte sonst zu Mißverständnissen führen.

Es war von vornherein wenig wahrscheinlich, daß es gelingen würde, das Aminobornylen zu fassen, da Amine mit Doppelbindungen in α-Stellung, wenn überhaupt existenzfähig, sehr unbeständig sind.[1]) Nach früheren Erfahrungen war es am wahrscheinlichsten, daß bei allen Versuchen, das β-Aminobornylen darzustellen, gleich der β-Campher entstehen würde. In diesem Falle entstanden aber durch die unterbromige Säure stets bromhaltige Produkte; es konnte eine Verbindung herausgearbeitet werden, welche denselben Schmp. 135° zeigte wie der, im experimentellen Teil beschriebene, Bromepicampher; daß hier ein Keton vorlag, zeigte die glatte Umsetzung mit Phenylhydrazin.

III. Darstellung des Epicamphers aus α-Hydroxycamphan-3-carbonsäure.

Die erste Veröffentlichung über Epicampher ist in einer Notiz von F. R. Lankshear und W. H. Perkin jun.[2]) enthalten. Sie gingen aus von der Bredtschen Camphan-3-carbonsäure. Das Chlorid dieser Säure wurde bromiert und durch Alkohol in den α-bromierten Ester verwandelt und das Brom durch Kochen mit essigsaurem Kali in Eisessiglösung gegen Acetyl ausgetauscht. Nach dem Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali ließ sich die rohe α-Hydroxycamphan-3-carbonsäure durch Bleisuperoxyd, Permanganat oder Chromsäure zu Epicampher oxydieren:



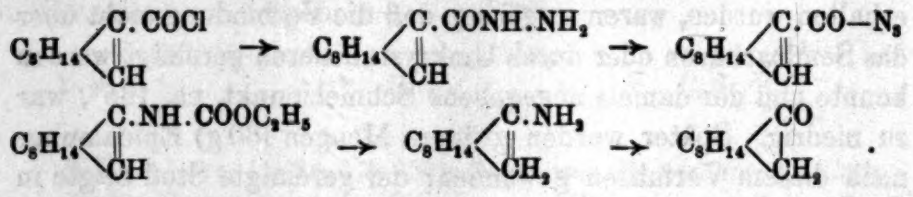
Die Ausbeuten an Epicampher, welche auf diesem Wege erhalten wurden, waren so gering, daß die Verbindung nicht über das Semicarbazon oder durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte und der damals angegebene Schmelzpunkt, ca. 165°, war zu niedrig. Später wurden größere Mengen (30 g) Epicampher nach diesem Verfahren gewonnen; der gereinigte Stoff zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben von Bredt[3]) den Schmp.

[1]) Ber. 28, 1080 (1895); 29, 2807 (1896).
[2]) Proc. 27, 167 (1911). [3]) Chem.-Ztg. 35, 765 (1911).

178°—182° und α_D −57,9°; er führte zu einem Oxim vom Schmp. 103° und zu einem Semicarbazon vom Schmp. 236°.

IV. Darstellung des Epicamphers aus Bornylen-3-carbonsäureazid.

Gleichzeitig mit Perkin wurde von Bredt[1]) der Epicampher nach einem anderen Verfahren aus Bornylen-3-carbonsäure erhalten. Muckermann[2]) hatte die Curtiussche Umlagerung der Säureazide an zwei der Bornylencarbonsäure ähnlichen Beispielen, der Zimtsäure und der Crotonsäure, studiert, in der Hoffnung, den Phenylacetaldehyd bzw. Propionaldehyd zu erhalten. Er kam jedoch zu völlig anderen, sehr merkwürdigen Resultaten, da in beiden Fällen die Säurehydrazide bei der Einwirkung von salpetriger Säure nicht in Azide übergingen, sondern unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser Nitrosoverbindungen von Pyrazolidonen bildeten. Daß das Zimtsäureazid als solches bestehen kann, beweist seine Darstellung durch Forster[3]), der es bei der Einwirkung von Natriumazid auf Zimtsäurechlorid leicht erhielt. Es zeigte sich nun, daß die Curtiussche Reaktion bei der Bornylencarbonsäure ganz normal verlief. Das Säurehydrazid läßt sich aus dem Chlorid und dieses aus der Säure leicht quantitativ bereiten. Es bildet ein schönes beständiges, salzsaures Salz. Gibt man zu der wäßrigen Lösung dieses Salzes die berechnete Menge Natriumnitrit, so scheidet sich das Azid sofort ölförmig ab. Wegen der Explosionsgefahr wurde das Produkt nicht isoliert, auch nicht mit Wasser gekocht, sondern, wie im experimentellen Teil beschrieben, mit Äther und Alkohol behandelt. Dabei entsteht das Urethan, welches durch konz. Salzsäure zum Amin bzw. Imin verseift wird und dann unter Abspaltung von Ammoniak Epicampher bildet:



[1]) Chem.-Ztg. 35, 765 (1911).
[2]) Ber. 42, 3449 (1909); dies. Journ. [2] 83, 513 (1910).
[3]) Journ. Chem. Soc. 95, 437.

Bei richtiger Ausführung der Diazotierung des Hydrazids beträgt die Ausbeute an reinem Epicampher über 80% der Theorie.

V. Darstellung des Epicamphers aus Bornylen-3-hydroxamsäure.

Thiele und Pickard[1]) haben die Zimtsäure nach einer Abänderung der Lossenschen Methode über die Hydroxamsäure zum Cinnamenylcarbaminsäureester abgebaut. Als sie diesen verseifen wollten, erhielten sie direkt Phenylacetaldehyd. Sie veranschaulichten die Reaktion durch folgendes Schema:

$$C_6H_5CH{=}CH.CO_2H \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix} \rightarrow$$

$$C_6H_5CH{=}CH.N{=}C{=}O \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.NH.CO_2CH_3 \rightarrow$$

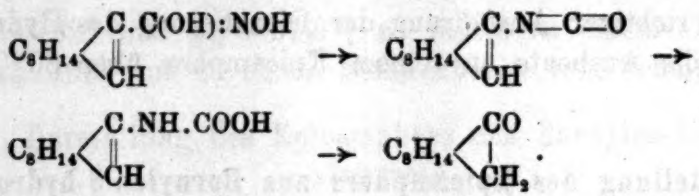
$$C_6H_5.CH{=}CH.NH.COOH \rightarrow C_6H_5CH_2.COH.$$

In ähnlicher Weise läßt sich auch die Bornylenhydroxamsäure in das entsprechende Keton, den Epicampher, umwandeln. Dieses Verfahren hat gegenüber dem vorher besprochenen Azidverfahren den Vorteil der Gefahrlosigkeit, liefert aber ohne besondere Reinigung kein so schönes Produkt.

Die Bornylen-3-hydroxamsäure entsteht mit quantitativer Ausbeute, wenn Bornylen-3-carbonsäuremethylester mit Hydroxylamin und Natriummethylat behandelt wird; diese schön krystallisierende Verbindung ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie unter verschiedenen Bedingungen in Epicampher übergeht. Wird eine kleine Menge der Säure erhitzt, so zersetzt sie sich wenig oberhalb des Schmelzpunktes (136°) mit großer Heftigkeit unter Bildung eines hellgelben, durchscheinenden, flüchtigen Harzes, welches auf Zusatz von Salzsäure bei der Wasserdampfdestillation reichliche Mengen von Epicampher übergehen läßt. Offenbar verliert die Bornylen-3-hydroxamsäure beim Erhitzen Wasser unter gleichzeitiger molekularer Umlagerung zu Bornylenisocyanat, dem eben erwähnten gelben Harz. Durch Aufnahme von Wasser entsteht daraus Bornylencarbaminsäure, welche bei der Behandlung mit Salzsäure zu Epicampher aufgespalten wird:

---

[1]) Ann. Chem. 309, 189 (1899).



Auch das Natriumsalz der Bornylenhydroxamsäure zersetzt sich bereits unterhalb 105° mit Heftigkeit, das Zersetzungsprodukt gibt beim Kochen mit Salzsäure Epicampher ab, ebenso trübt sich eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes beim Kochen unter Abscheidung von Epicampher.

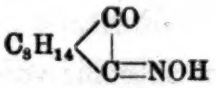
Die pyrogene Aufspaltung ist infolge ihrer Heftigkeit zur Darstellung des Epicamphers nicht geeignet. Der Umstand aber, daß die Acetyl- und Benzoylbornylenhydroxamsäure sich in gleicher Weise, jedoch viel ruhiger zersetzen, führte schließlich zu einer brauchbaren Methode für die Gewinnung von Epicampher, darin bestehend, daß man mit Hilfe von Toluol-p-sulfonsäurechlorid die oben erläuterte intramolekulare Umlagerung bewerkstelligt. Mehrere hundert Gramm Epicampher sind auf diese Weise dargestellt worden.

Vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften des Epicamphers und des Camphers, sowie ihrer Derivate.

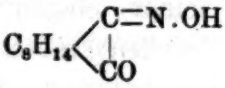
Epicampher hat einen zugleich an Campher und Campheniloh erinnernden Geruch, schmilzt bei 182° und siedet bei 213°, er ist linksdrehend und zeigt α_D — 58,21° in Benzol. Der gewöhnliche Campher schmilzt bei 177°—178°, siedet bei 207°, ist rechtsdrehend und zeigt α_D + 42,3° in Benzollösung. Epicampheroxim schmilzt bei 103°—104° und zeigt α_D + 100,5°. Campheroxim schmilzt bei 119° und zeigt α_D — 56,0°. Epicamphersemicarbazon schmilzt bei 237°—238°. Camphersemicarbazon[1]) hat den Schmp. 247°—248°.

[1]) Das Camphersemicarbazon wurde zuerst von Tiemann (Ber. 28, 2191 [1895]) dargestellt. Der von ihm gefundene Schmp. 236°—238° findet sich meist angegeben. Rimini (Gazz. chim. Ital. 30, 603 [1900]) ermittelte dagegen den Schmp. bei 245° liegend. Wir haben das Semicarbazon verschiedentlich dargestellt und gefunden, daß der Schmp. bei 245° korr. 247° liegt. Wegen der stattfindenden Zersetzung muß man schnell erhitzen, um diesen höheren Schmelzpunkt zu erhalten.

Bei der Oxydation geht Epicampher, wenn auch weniger leicht als Campher, in d-Camphersäure über. Wird Epicampher in ätherischer Lösung mit Natriumamid und Amylnitrit behandelt, so entstehen zwei stereoisomere Isonitrosoepicampher,

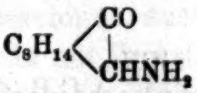


Die α-Modifikation schmilzt bei 168°—170° und zeigt α_D —201,9°, während die β-Modifikation den Schmp. 138° bis 140° und die Drehung α_D —183,5° hat, letztere ist die labile Form, sie geht beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser in die α-Modifikation über. Diese beiden Isonitrosoepicampher wurden neuerdings von Forster und Spinner[1]) auf anderem Wege erhalten. Sie entsprechen den beiden Isonitrosocamphern

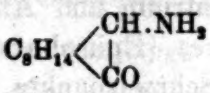


vom Schmp. 152°—153° bzw. 114° und der optischen Drehung α_D + 196,6° bezw. 172,9°. Auch hier ist die höher schmelzende Verbindung die beständige Form, da sie aus der niedriger schmelzenden isomeren beim Erhitzen leicht entsteht. Die stereoisomeren α- und β-Isonitrosoepicampher geben bei der Behandlung mit Formaldehyd und Salzsäure Campherchinon, durch Erwärmen mit Schwefelsäure werden sie in Camphersäureimid verwandelt. Die gleichen Produkte hat Claisen bekanntlich auch aus den Isonitrosoverbindungen des Camphers erhalten.

Beide Isonitrosoepicampher werden durch Zinkstaub und Kalilauge zu ein und demselben Aminoepicampher:



reduziert. Diese Verbindung vom Schmp. 168°—170° und der optischen Drehung α_D + 15° (in Benzol) krystallisiert gut und ist verhältnismäßig beständig, während der Aminocampher[2]):

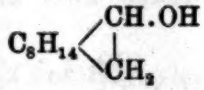


[1]) Journ. Chem. Soc. 101, 1348 (1912).

[2]) Duden u. Pritzkow, Ann. Chem. 307, 209 (1899).

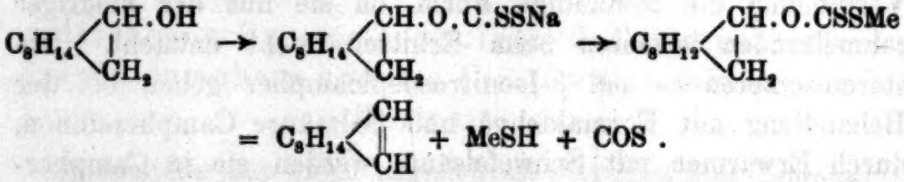
vom Schmp. 226°—228° eine wachsartige, leicht veränderliche Substanz darstellt.

Epicampher wird leicht durch Natrium in siedendem Alkohol zu Epiborneol:

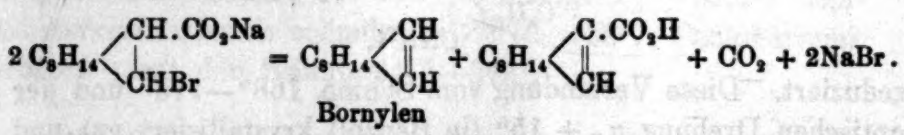


reduziert, einer krystallinen Substanz vom Schmp. 181°—182,5°, die ein Phenylurethan vom Schmp. 82° gibt.

Bemerkenswert erscheint der Umstand, daß Epiborneol die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ablenkt, trotzdem liegt hier keine wirkliche Inaktivität vor, denn das l-Bornylen, welches durch Abspaltung von Wasser daraus entsteht, zeigt die Drehung α_D —18,45°. Um diese Wasserabspaltung herbeizuführen, wurde Epiborneol, mit gütigem Einverständnis des Herrn Tschugaeff, seiner eleganten Zersetzungsreaktion unterworfen, indem aus Epibornylxanthogenat mittels Jodmethyl Epibornylxanthogensäuremethylester dargestellt wurde, und daraus durch Destillation unter Abspaltung von Methylmercaptan und Kohlenoxysulfid das l-Bornylen:



Dieses l-Bornylen schmolz bei 114° und zeigte in Benzollösung α_D —18,45°; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab es d-Camphersäure, war somit identisch mit dem l-Bornylen, welches Bredt[1]) früher durch Zersetzung des Natriumsalzes der β-Bromdihydrobornylencarbonsäure beim Kochen mit Wasser erhalten hatte.



Bornylen

Wir waren bestrebt, festzustellen, ob bei der Reduktion des Epicamphers mit Natrium und Alkohol neben Epiborneol noch ein zweites isomeres (Epiisoborneol) entstände. In der Tat zeigten auch die Schmelzpunkte bei verschiedenen Dar-

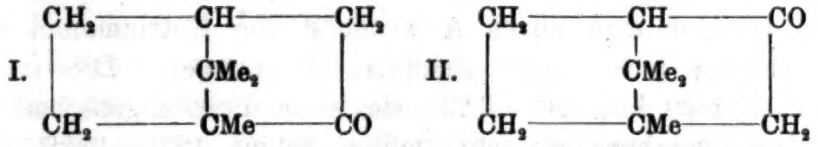
[1]) Ann. Chem. 366, 46 (1909).

stellungen kleine Abweichungen und deuteten darauf hin, daß geringe Mengen eines Isomeren zugegen waren, doch gelang es uns bisher nicht, dasselbe zu isolieren.

Bertram und Wahlbaum[1]) haben gezeigt, daß bei der Reduktion des d-Camphers mit Natrium und Alkohol neben d-Borneol bis zu 20% l-Isoborneol entstehen können.

Wird der Xanthogensäuremethylester des d-Borneols trocken destilliert, so entsteht nach Tschugaeff l-Bornylen neben Cyclen.

Vergleicht man die Konstitutionsformeln des Camphers (I) und Epicamphers (II):



so sieht man, daß der Carbonylrest das eine Mal an die tertiäre Gruppe —CMe<, das andere Mal an den sekundären Kohlenstoff —CH< gebunden ist. Man konnte erwarten, daß dies die Reaktionsfähigkeit des Camphers und Epicamphers in verschiedenartiger Weise beeinflussen würde.

Bekanntlich ist es nicht möglich, Blausäure mit Campher additionell zu vereinigen, doch waren wir überrascht, zu finden, daß das Carbonyl des Epicamphers in der Stellung >CH.CO.CH$_2$ ebensowenig zur Blausäureanlagerung befähigt ist. Das ist um so auffallender, als Lapworth und Chapman[2]) gezeigt haben, daß dasselbe Carbonyl in Campherchinon sich leicht mit Blausäure vereinigt. Durch Manasse[3]) wissen wir, daß dieses β-Carbonyl im Campherchinon auch Wasserstoff leicht anzulagern vermag, wenn man mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, während β-Campher unter denselben Bedingungen ebenso unverändert bleibt wie gewöhnlicher Campher.

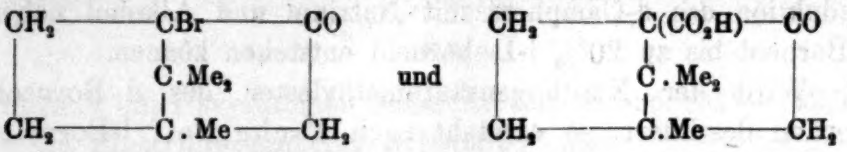
Eine andere Frage, welche mit der verschiedenartigen Konstitution der beiden Campher zusammenhängt, geht dahin,

[1]) Dies. Journ. 49, 12 (1894); vgl. Wallach, Ann. Chem. 230, 225 (1885).

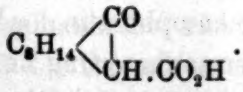
[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 378 (1901).

[3]) Ber. 30, 662 (1897).

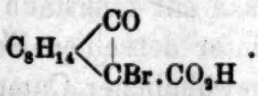
ob die im Epicampher mit Carbonyl verbundene tertiäre >CH-Gruppe leichter substituierbar ist, als der sekundäre $>CH_2$-Rest, ob demnach z. B. Bromepicampher und Epicamphocarbonsäure die folgenden Atomgruppierungen enthalten:



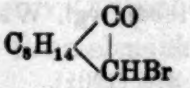
Leitet man Kohlensäure in eine kochende ätherische Lösung von Epicampher bei Gegenwart von Natriumdraht, so entsteht epicamphocarbonsaures Natrium; eine bessere Ausbeute gewinnt man durch Anwendung von Natriumamid in Benzollösung unter sonst gleichen Bedingungen. Die freie Säure schmilzt bei 120°—122°, sie ist in ihren Eigenschaften der Camphocarbonsäure sehr ähnlich (Schmp. 125°—126°), da beide Säuren beim Schmelzen Kohlensäure abspalten unter Bildung von Epicampher resp. Campher. Eisenchlorid erzeugt mit Epicamphocarbonsäure in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung, während Camphocarbonsäure unter gleichen Verhältnissen die Lösung blau färbt; daraus ergibt sich, daß beide Säuren die Atomgruppe $>CH-CO_2H$ enthalten; für Epicamphocarbonsäure ist somit die oben aufgestellte Konstitutionsformel ausgeschlossen, es kann nur die folgende dafür in Betracht kommen:



Durch Einwirkung von Brom in der Kälte entsteht daraus Bromepicamphocarbonsäure; Schmp. 145°. Da diese Verbindung mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, so muß man ihr die folgende Konstitution zuschreiben:



Einige Grade über dem Schmelzpunkte zersetzt sie sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Bromepicampher:

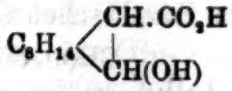


vom Schmp. 136° und der optischen Konstante α_D — 86,6°

(Bromcampher hat den Schmp. 76° und α_D +140°). Wird der Bromepicampher mit verdünnter Salpetersäure oxydiert, so entsteht d-Camphersäure, in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitutionsformel. Derselbe Bromepicampher entsteht auch unmittelbar aus Epicampher bei der Bromierung. Daraus folgt, daß bei der Umwandlung des Epicamphers in Epicamphocarbonsäure und Bromepicampher der Wasserstoff in der $>CH_2$-Gruppe und nicht im >CH-Rest substituiert wird.

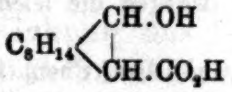
Epiborneolcarbonsäure, Bornylen-2-carbonsäure, Camphan-2-carbonsäure und Rückwandlung des Epicamphers in Campher.

Roser[1]) machte zuerst darauf aufmerksam, daß Camphocarbonsäure nicht unter gleichen Bedingungen wie Campher reduziert werden kann. Weder durch Natriumamalgam, noch mittels Natrium und Alkohol entsteht daraus Borneolcarbonsäure. Bredt[2]), der diese Beobachtung bestätigt, zeigte dann, daß man Camphocarbonsäure auf elektrolytischem Wege an Kaliumamalgam-Kathoden reduzieren kann. Dabei entstehen zwei stereoisomere Oxysäuren von der Formel:



nämlich die cis-Borneolcarbonsäure (Schmp. 101°—102°) und die cis-trans-Borneolcarbonsäure (Schmp. 171°).

In Anbetracht der Verschiedenheit in der Konstitution zwischen Camphocarbonsäure und Epicamphocarbonsäure war nicht ausgeschlossen, daß letztere der Reduktion weniger Widerstand entgegensetzte als erstere, tatsächlich erfolgt auch Wasserstoffaufnahme beim Kochen des Natriumsalzes mit Natriumamalgam, aber doch nur sehr langsam und unvollständig; auch hier führt erst die elektrolytische Reduktion glatt und schnell zum Ziel. Der so gebildete Stoff zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus Petroläther in vier Epiborneolcarbonsäuren:



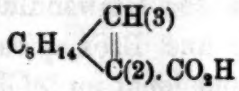
---

[1]) Ber. 18, 3114 (1885).

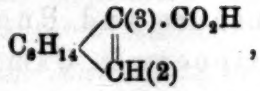
[2]) Ann. Chem. 348, 200 (1906); 366, 1 (1909).

nämlich: 1. Schmp. 125°, α_D + 2,36°; 2. Schmp. 145°, α_D — 4,8°; 3. Schmp. 173°; 4. Schmp.[1]) 237°, α_D + 77,9°.

Wird aus dem Gemisch dieser Säuren durch Behandeln mit Acetylchlorid und darauf folgende Destillation Wasser abgespalten, so entsteht Bornylen-2-carbonsäure:

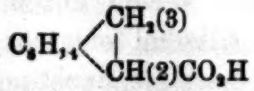


vom Schmp. 115° und der optischen Drehung α_D — 95,7°, sie ist der Bornylen-3-Carbonsäure:

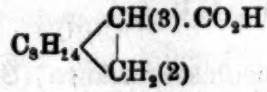


Schmp. 112°, α_D + 146,7°, in ihren Eigenschaften sehr ähnlich.

Camphan-2-carbonsäure:



(Schmp. 78°—80°; α_D —37,8°) wird in guter Ausbeute erhalten, wenn Bornylen-2-carbonsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium und Gummi arabicum reduziert wird, die Verbindung gleicht sehr der Bredtschen Camphan-3-carbonsäure[2])

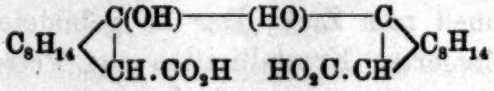


vom Schmp. 90°—91°, welche durch Reduktion des Hydrobromids der Bornylencarbonsäure entsteht, sich aber auch nach demselben Verfahren wie Camphan-2-carbonsäure gewinnen läßt.

Camphan-2-carbonsäure wurde bereits von Houben und Kesselkaul[3]) gleichzeitig mit Zelinsky[4]) aus Pinenhydro-

---

[1]) Die Analysenresultate deuten darauf hin, daß dieses hoch schmelzende Isomere (4) ein Pinakon von der Zusammensetzung



sein könnte, doch spricht dagegen die leichte Löslichkeit im Vergleich zu den übrigen Isomeren.

[2]) Bredt u. Sandkuhl, Ann. Chem. **366**, 60 (1909).

[3]) Ber. **35**, 3696 (20. Okt. 1902); **38**, 3799 (1905).

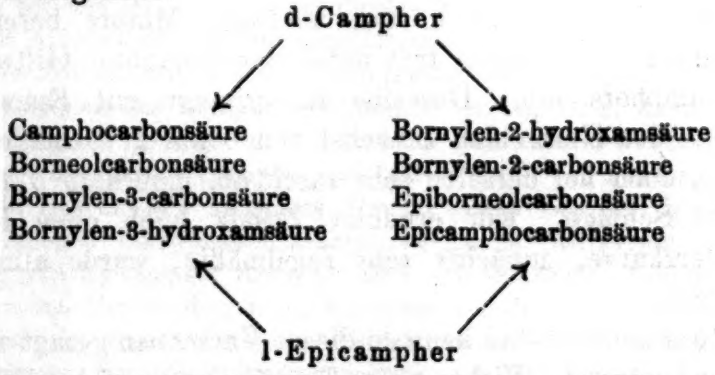
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 646 (12. Sept. 1902); Ber. **35**, 4417 (1902).

chlorid bzw. -hydrojodid nach dem Grignardschen Verfahren mittels Mg und CO_2 erhalten. Erstere gaben den Schmp. 72° bis 74° und den Sdp. 153° (13 mm) an, letzterer findet den Schmp. 69°—71° und nennt die Verbindung „Camphancarbonsäure".

Auf Bornylen-2-carbonsäuremethylester wirkt Hydroxylamin in Gegenwart von Natriummethylat unter Bildung von Bornylen-2-hydroxamsäure ein, einem sirupförmigen Stoff, der sich beim Erhitzen heftig in Wasser, Ammoniak, etwas Campher und eine gelbe, harzige Substanz zersetzt. Letztere besteht zweifellos aus Bornylen-2-isocyanat, denn sie gibt mit Salzsäure, im Dampfstrom destilliert, reichliche Mengen von Campher. Der Vorgang ist analog demjenigen, welcher unter gleichen Bedingungen von der Bornylen-3-hydroxamsäure zum Epicampher geführt hat. Neuerdings wurde die intramolekulare Atomverschiebung in der Bornylen-2-hydroxamsäure auch durch Toluol-p-sulfonsäurechlorid bewirkt und so eine noch bessere Ausbeute an Campher erhalten. Der nach diesen beiden Verfahren gewonnene d-Campher zeigte folgende physikalische Konstanten: Schmp. 176°; α_D +54° in Benzollösung. Das Oxim schmolz bei 119°. Gewöhnlicher Campher hat den Schmp. 178°; α_D +52,68° und sein Oxim den Schmp. 119°.

Somit ist das Problem der Hin- und Rückverwandlung von Campher ⇌ Epicampher gelöst:

Der Kreis der Umsetzungsreaktion ist in seinen einzelnen Stadien folgender:



Physiologische Wirkung des l-Epicamphers im Vergleich zu d-Campher.

Die nachfolgenden Experimente über vergleichsweise Wirkung des Camphers und Epicamphers auf den Herzschlag eines

Frosches nach vorhergegangener starker Vergiftung durch Chloralhydrat wurden in der medizinischen Klinik der Akademie für praktische Medizin in Düsseldorf von Herrn Prof. Dr. von den Velden und Dr. P. Leyden ausgeführt.

1 Tropfen einer 5 prozent. Öllösung von natürlichem Campher auf das gefensterte Froschherz gebracht, bewirkte eine Herzschlagsteigerung um das Doppelte, von 13 auf 26, in einem Falle sogar von 11 auf 28. Die Herzkurve war nach Zusatz des Campheröls außerordentlich gleichmäßig. — Dasselbe Experiment mit Epicampher ausgeführt blieb wirkungslos. Es erfolgte weder Steigerung noch Regulierung der Herztätigkeit. Die toxische Wirkung des Chloralhydrats blieb bestehen.

Wurde eine 10 prozent. gewöhnliche Campherlösung zur Anwendung gebracht, so steigerte sich durch 3—5 Tropfen der Herzschlag um das dreifache, von 7 auf 22. Der Herzschlag wurde sehr regelmäßig und konstant, die Herzkurve zeigte sich außerordentlich gleichmäßig. Dieselbe Menge von Epicampher tropfenweise auf das Herz gebracht, bewirkte anfänglich eine Steigerung von 6 auf 12 Schläge, fiel dann ab und ließ sich nochmals um 6 Schläge steigern. Der Herzschlag war sehr unregelmäßig, die Herzkurve zunächst regelmäßig, wurde bald schwächer.

Die Anwendung von 3—5 Tropfen einer 20 proz. Campherlösung steigerte den Herzschlag von 6 auf 18 Schläge in der Minute, er fiel dann in der nächsten Minute bereits auf 11 Schläge. Der Exitus trat unter der bekannten Giftwirkung des Camphers ein. Dasselbe Experiment mit Epicampher steigerte den Herzschlag zunächst von 6 auf 27 Schläge in der Minute, doch fiel derselbe sehr rasch ab, innerhalb 5 Minuten auf 13 Schläge. Ein erneuter Zusatz blieb ohne Einfluß. Die Herzkurve, zunächst sehr regelmäßig, wurde allmählich schwächer.

Zusammenfassend kann zu diesen Versuchen gesagt werden, daß eine günstige Wirkung des Epicamphers auf das Herz erst in einer vierfach stärkeren Lösung sich bemerkbar macht, als beim natürlichen Campher. Wie neuere Versuche gezeigt haben, erreicht aber auch in dieser Konzentration der Epicampher nicht die Wirkung des natürlichen Camphers in ver-

dünnter Lösung, da seine Wirkung zu rasch wieder abfällt, während der natürliche Campher, wenn solcher absolut rein ist, auf das Herz eine anhaltend gesteigerte Wirkung besitzt.

Gerade in der Konzentration, in welcher der Epicampher eine günstige Wirkung auf das Herz ausübt, besitzt der natürliche Campher bereits ausgesprochene toxische Wirkung.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet[1]) von

Wilhelm Hilbing, Frederick Russell Lankshear und **Joseph Regout.**

Bornylen-3-carbonsäure, $C_8H_{14}\begin{cases}C.(3)COOH\\ \|\\ CH(2)\end{cases}$.

Die Darstellung der Bornylencarbonsäure aus Camphocarbonsäure und ihre Eigenschaften sind von Bredt[2]) und seinen Mitarbeitern schon früher eingehend beschrieben worden. Aus je 500 g Camphocarbonsäure wurden 300—320 g Bornylencarbonsäure erhalten. Schmp. 111°—112°. $[\alpha]_D^{12}$ +144,9°; $c = 7{,}6566$ in Benzol. $[\alpha]_D^{11}$ +146,75; $c = 7{,}5976$ in Essigäther.

Bornylencarbonsaures Baryum, $(C_{10}H_{15}CO_2)_2Ba.4aq$, krystallisiert in Nadeln. Zur Analyse wurde es aus heißem

---

[1]) W. Hilbing u. J. Regout assistierten Prof. Bredt in Aachen, ersterer bei der Darstellung von Epicampher aus Bornylencarbonsäure nach der Acidmethode und bei der Untersuchung einer Reihe von Derivaten des Epicamphers und der Bornylencarbonsäure (vgl. W. Hilbing, Über β-Campher aus Bornylencarbonsäure. Dr.-Ing.-Diss., Aachen 1912).

J. Regout gewann in Gemeinschaft mit Herm. Salmang das Epiborneol und daraus Bornylen nach der Methode von Tschugaeff.

F. R. Lankshear assistierte Prof. Perkin bei der Darstellung großer Mengen Bornylencarbonsäure, welche in Manchester zur Gewinnung von Epicampher dienten. Eine sehr wertvolle Beihilfe wurde auch von den Herren Reginald Furness und Harold Goodwin geleistet bei der Ausarbeitung des Verfahrens zur Gewinnung des Epicamphers aus Bornylen-3-hydroxamsäure, bei der Synthese der Epicamphocarbonsäure nach dem verbesserten Verfahren mittels Natriumamid und Kohlensäure und bei der Rückverwandlung des Epicamphers in Campher.

[2]) Ann. Chem. **348**, 200 (1906); **366**, 1 (1909); dies. Journ. [2] **84**, 779, 792 (1911).

Wasser umkrystallisiert und mehrere Tage lang an der Luft zum Trocknen liegen gelassen.

0,2738 g verloren bei 120° 0,0360 g H_2O und gaben 0,1112 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_{15}O_2)_2Ba\,4aq$. Gef. f. aq (12,70) +0,45; f. Ba (24,20) −0,3 %.

Bornylencarbonsäurechlorid, $C_{10}H_{15}COCl$, mittels Phosphorpentachlorid in niedrig (35°—60°) siedender Ligroinlösung oder zweckmäßiger mit einer äquivalenten Menge von Thionylchlorid dargestellt, siedet bei 120°—121° (19 mm) und ist eine recht beständige Substanz, welche an der Luft nur wenig raucht.

0,2600 g gaben 0,1811 g AgCl.

$C_{11}H_{15}OCl$. Gef. f. Cl (17,85) −0,59 %.

Bornylencarbonsäureamid, $C_{10}H_{15}CONH_2$, läßt sich sowohl aus dem Säureanhydrid[1]) wie aus dem Säurechlorid mit wäßrigem Ammoniak gewinnen. Man übergießt das fein gepulverte Anhydrid mit wenig konzentriertem wäßrigen Ammoniak und erhitzt am Rückflußkühler. Aus der klaren Lösung krystallisiert das Amid schön weiß aus. Die Mutterlauge wurde zur Gewinnung von weiterem Amid ausgeäthert und das in Lösung bleibende Ammoniumsalz der Bornylencarbonsäure zur Wiedergewinnung dieses Ausgangsproduktes mit Salzsäure zerlegt. Aus dem Säurechlorid gewinnt man das Amid so, daß man ersteres langsam in überschüssiges, wäßriges Ammoniak eingießt und mit demselben verreibt. Das Amid läßt sich aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisieren. Scheidet es sich dabei milchig aus, so impft man im geeigneten Augenblick einen Krystall ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°—122°.

0,2367 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

$C_{11}H_{17}ON$. Gef. f. N (7,82) +0,18 %.

Bornylencarbonsäureester lassen sich nicht mit Alkoholen und Salzsäuregas darstellen, weil dann chlorhaltige Produkte entstehen. Gut gelingt die Esterifikation mit Schwefelsäure. 10 g Säure, 50 g Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure gemischt, bleiben 24 Stunden lang stehen und werden dann 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Man gießt in Wasser, extrahiert das Produkt mit Äther, wäscht mit verdünntem Natriumcarbonat, trocknet über Chlorcalcium und destilliert.

[1]) Ann. Chem. 366, 34 (1909); dies. Journ. [2] 84, 779 (1911).

Der Methylester, $C_{10}H_{15}COOCH_3$, siedet bei 108° bis 110° (13 mm), 158° (100 mm).

0,1112 g gaben 0,3021 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Gef. f. C (74,2) −0,3; H (9,4) ±0 %.

Der Äthylester, $C_{10}H_{15}COOC_2H_5$, siedet bei 115° (12 mm), 121° (16 mm), 168° (100 mm).

0,1211 g gaben 0,3330 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_2$. Gef. f. C (75,0) −0,1; H (9,6) +0,3 %.

Dieser Ester wurde auch als Nebenprodukt beim Umkrystallisieren des Anhydrids der Bornylencarbonsäure aus Äthylalkohol erhalten.

Dibornylen-3-dicarbonsäurehydrazid,

$$C_{10}H_{15}CO.NH.NH.CO.C_{10}H_{15},$$

entsteht leicht durch Umsetzung der vorstehend beschriebenen Ester mit Hydrazinhydrat. Das Monacidylderivat des Hydrazins, welches, normalerweise, nach dieser Vorschrift von Curtius[1]) hätte entstehen sollen, blieb gänzlich aus, auch wenn Hydrazinhydrat im Überschuß vorhanden war. Die Reaktion wurde ausgeführt mit und ohne Zugabe von Alkohol. Es wurde in der Kälte gearbeitet und auch längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, schließlich sogar im geschlossenen Rohr mehrere Stunden lang auf 130° erhitzt, doch konnte aus den Reaktionsprodukten kein Monacidylhydrazid herausgearbeitet werden. Die Versuche wurden deshalb mit dem leicht erhältlichen Säurechlorid fortgesetzt.

Gibt man zu überschüssigem Hydrazinhydrat Bornylencarbonsäurechlorid, so tritt sofort eine heftige Reaktion ein, unter Bildung eines schönen, weißen Körpers. Derselbe ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. Aus Benzol krystallisiert, zeigte die Verbindung den Schmp. 224°—225°. Nach der Analyse liegt kein Monacidyl-, sondern das Biacidylhydrazid vor.

0,1326 g gaben 0,3623 g CO_2 und 0,1083 g H_2O.

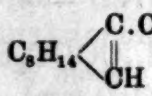
0,1428 g gaben 10,4 ccm N bei 17° und 745 mm.

$C_{22}H_{32}O_2N_2$. Gef. f. C (74,2) +0,3; H (9,0) ±0; N (7,8) +0,4 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 275 (1894).

Das Hydrazid ist sehr beständig, durch alkoholisches Kali oder von Salzsäure wird es nur langsam angegriffen.

Bornylen-3-carbonsäurehydrazid,



Die Darstellung dieser Monacidylverbindung, welche lange vergeblich angestrebt wurde, gelingt überraschend gut, wenn man unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet, indem man eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat auf eine ätherische Lösung von Bornylencarbonsäurechlorid bei niederer Temperatur einwirken läßt. Dabei bildet sich unter Abscheidung von Diammoniumchlorid das Hydrazid und kann durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. 20 g Säurechlorid wurden in 150 g Äther und andererseits 15 g Hydrazinhydrat (1,5 fache theoretische Menge) in 150 g Alkohol gelöst. Beide Lösungen wurden mit Eis gut gekühlt und die Chloridlösung durch einen Tropftrichter unter Umschütteln langsam zur Hydrazinlösung zugegeben. Bald trübt sich die Flüssigkeit und an den Wänden scheiden sich Krystalle von Hydrazinchlorhydrat ab. Man läßt einige Stunden lang stehen und gießt dann die völlig klare Lösung von dem Salz ab. Die ätherisch-alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abdestilliert. Nachdem der letzte Rest des Lösungsmittels in offener Schale abgedunstet ist, erstarrt der Rückstand beim Erkalten. Man läßt nun einige Tage im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrates stehen; in der Schwefelsäure scheidet sich Hydrazinsulfat ab. Das zurückbleibende Hydrazid (19,5 g) war nahezu rein. Es läßt sich aus einer Mischung von Benzol und niedrig siedendem Ligroin umkrystallisieren. In letzterem ist es fast unlöslich und kann damit ausgewaschen werden; auch aus der Mutterlauge lassen sich die Reste mit Ligroin ausfällen.

Das reine Produkt bildet Nadeln vom Schmp. 109°—110°.

0,1944 g gaben 25,9 ccm N bei 16,5° und 738 mm.

$C_{11}H_{18}ON_2$. Gef. f. N (14,43) +0,54 %.

Das Hydrazid ist leicht löslich in Alkohol, schwierig in Äther. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in

heißem. Zur Darstellung des Hydrochlorids, $C_{10}H_{15}CONH.NH_2HCl$, wurden je 20 g Hydrazid in 25 g absolutem Alkohol gelöst und mit 60 g absolutem, bei 0° mit Salzsäure gesättigtem Alkohol versetzt. Das salzsaure Salz fällt sofort unter Erwärmen aus und bildet einen festen Kuchen. Man läßt einige Stunden lang unter Eiskühlung stehen, nutscht ab, wäscht mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol und läßt 1—2 Tage lang im Vakuumexsiccator über Kali und Chlorcalcium stehen. Die Ausbeute an reinem Salz vom Schmp. 202° betrug 90% der Theorie.

0,2210 g gaben 0,1380 g AgCl.

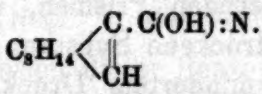
$C_{11}H_{19}ON_2Cl$. Gef. f. Cl (15,38) +0,05%.

Das Salz ist aus wenig Wasser oder aus Alkohol oder einem Gemisch beider krystallisierbar.

Über die Ausbeute an salzsaurem Säurehydrazid aus der Bornylencarbonsäure gibt noch folgender, in größerem Maßstabe durchgeführter Versuch Aufschluß.

100 g Bornylencarbonsäure gaben 103 g Säurechlorid (94%), daraus wurden an reinem, krystallisiertem Hydrazid 95 g (94%) und daraus an reinem, salzsaurem Salz 103 g (91—92%) erhalten. Auf Bornylencarbonsäure (100 g) direkt berechnet beträgt die Ausbeute an salzsaurem Hydrazid über die drei Umsetzungen hinweg 80,6% der Theorie. Über die Darstellung von Epicampher aus diesem Hydrazid vgl. S. 214 und S. 235.

Bornylen-3-hydroxamsäure,



Nach einer langen Reihe von vergleichenden Versuchen ergaben sich folgende Bedingungen als die besten für die Darstellung dieser Säure, welche ebenfalls als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Epicamphers diente.[1]) Salzsaures Hydroxylamin (15 g) wurde in heißem Methylalkohol (100 ccm) gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von Natrium (4,6 g) in Methylalkohol (60 ccm) versetzt. Dann wurde eine Mischung von Bornylen-3-carbonsäuremethylester (39,2 g) mit

[1]) Vgl. Thiele u. Pickard, Ann. Chem. 309, 197 (1899).

Natriummethylat (4,6 g Na in 60 ccm Methylalkohol) zugesetzt. Läßt man über Nacht an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich eine Menge Krystalle des bornylen-3-hydroxamsauren Natriums aus. Das Ganze wird in einem Thermostaten zwei Tage lang auf 50° erwärmt, dann durch Essigsäure schwach sauer gemacht und mit einem Überschuß einer konzentrierten Kupferacetatlösung versetzt. Es scheidet sich ein voluminöser hellgrüner Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser, auf poröse Tonplatten abgepreßt, bei 60° getrocknet wird. Das gepulverte Salz wird unter Äther zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von dem Schwefelkupfer wird nach dem Auswaschen mit Äther eingeengt und der sirupöse Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Krystallisation unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen. Die fast feste Masse läßt sich nach dem Trocknen auf porösen Tonplatten aus Benzin umkrystallisieren, woraus sich die Hydroxamsäure in farblosen, mikroskopisch hexagonalen Krystallen abscheidet.

0,1243 g gaben 0,3077 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.
0,1334 g gaben 8,5 ccm N bei 16° und 761 mm.

$C_{11}H_{17}O_2N$. Gef. f. C (67,7) —0,2; H (8,7) —0,2; N (7,2) +0,2%.

Bornylen-3-hydroxamsaures Natrium wurde in der angegebenen Weise erhalten, es krystallisiert aus heißem Methylalkohol, in dem es verhältnismäßig schwer löslich ist, beim Erkalten in glitzernden Prismen, welche an der Luft matt werden. Die lufttrockene Substanz verliert über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck annähernd 14,6%. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, durch Salzsäure wird sofort reine krystallisierte Hydroxamsäure ausgefällt.

Wird das Natriumsalz im kapillaren Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so zersetzt es sich plötzlich bei ca. 105° und gibt ein weißes Sublimat, welches annähernd bei 110° schmilzt. Wird dieser Versuch in einem Reagenzglas mit einer kleinen Menge von ungefähr 0,1 g ausgeführt und das Zersetzungsprodukt mit verdünnter Salzsäure befeuchtet und dann gekocht, so destilliert mit den Wasserdämpfen Epicampher und setzt sich an den kalten Teilen des Glases krystallin ab. Ebenso zersetzt sich

das Natriumsalz, wenn auch langsam, bei bloßem Kochen mit Wasser.

Acetylbornylen-3-hydroxamsäure wird am zweckmäßigsten so dargestellt, daß man das hydroxamsaure Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid befeuchtet, einige Stunden stehen läßt und durch Zusatz von Wasser abscheidet. Aus Benzin umkrystallisiert bildet es harte prismatische Krystalle.

0,1457 g gaben 0,3493 g CO_2 und 0,1038 g H_2O.
0,1569 g gaben 8,3 ccm N bei 15° und 758 mm.

$C_{12}H_{19}O_3N$. Gef. f. C (65,8) −0,4; H (8,0) −0,1; N (5,9) +0,2%.

Die Acetylverbindung zeigt den Schmp. 115°—116°, sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Aus heißem Petroleumäther (Sdp. 70°—80°) krystallisiert sie in mikroskopischen Prismen. Auf 140° erhitzt zersetzt sie sich unter Gasentwicklung, bei höherer Temperatur destilliert ein Öl, aus dem beim Kochen mit Salzsäure Epicampher gewonnen wurde.

Benzoylbornylen-3-hydroxamsäure. Wird das Natriumsalz der Bornylenhydroxamsäure mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid und etwas Natronlauge geschüttelt, so entsteht eine schleimige Masse, welche aus ätherischer Lösung nach wiederholtem Auswaschen krystallin erhalten wird. Die Verbindung scheidet sich aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther in farblosen Krusten vom annähernden Schmp. 123° ab.

0,1962 g gaben 8,4 ccm N bei 18,6° und 761 mm.

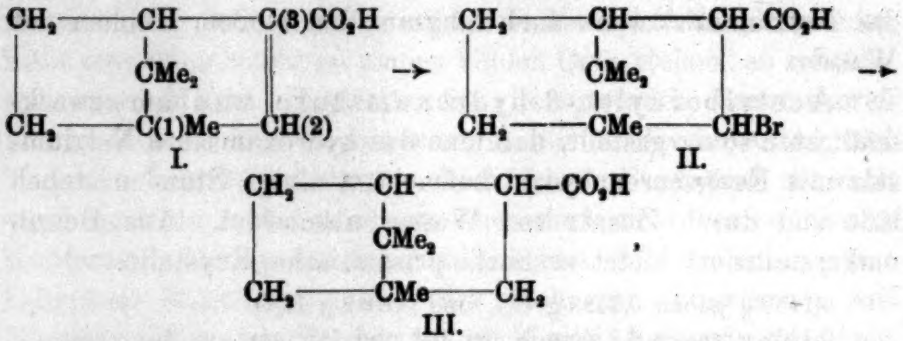
$C_{19}H_{21}NO_3$. Gef. f. N (4,7) +0,2%.

Bei der Destillation dieser Benzoylverbindung entsteht ein stechend riechendes Öl, welches beim Kochen mit Salzsäure den Geruch nach Epicampher entwickelt.

Camphan-3-carbonsäure (III) wurde zuerst von Bredt dargestellt aus der Bornylen-3-carbonsäure (I) durch Umwandlung in die 2-Bromdihydrobornylen-3-carbonsäure (2-Bromcamphan-3-carbonsäure) (II)[1]) resp. das entsprechende Jodwasserstoffadditionsprodukt[2]) und darauf folgende Reduktion mit Natriumamalgam.

---

[1]) Bredt u. Sandkuhl, Ann. Chem. 366, 60 (1909).
[2]) Bredt u. Hilbing, dies. Journ. [2] 84, 785 (1911).



Unmittelbar läßt sich die Camphan-3-carbonsäure durch Reduktion der Bornylencarbonsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium und Gummi arabicum nach dem Verfahren von Skita[1]) gewinnen.

Reine Bornylencarbonsäure (10 g) wurde in Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm einer 20prozent. Lösung von Gummi arabicum und 0,5 g Palladiumchlorid versetzt, dann 150 ccm heißes Wasser zugesetzt und durch die Lösung mehrere Stunden lang Wasserstoff in einem langen engen Zylinder durchgeleitet. Von der mit Soda neutralisierten Lösung wurde der Methylalkohol und das meiste Wasser abdestilliert, der filtrierte Rückstand angesäuert und die von der Mutterlauge getrennte rohe Camphancarbonsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Soda gelöst und unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat $^1/_2$ Stunde lang in Berührung gelassen. Der Überschuß des Permanganats wurde durch schweflige Säure zerstört, das Filtrat eingeengt und angesäuert. Die abgeschiedene Säure ließ sich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisieren, sie scheidet sich als voluminöse Masse in Blättchen vom Schmp. 90°—92° ab.

0,1072 g gaben 0,2847 g CO_2 und 0,0951 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Gef. f. C (72,5) —0,1; N (9,9) ±0 %.

l-Epicampher, $C_{10}H_{16}O$.

a) Darstellung aus Bornylen-3-hydroxamsäure.

Werden 5 g Bornylen-3-hydroxamsäure im Schwefelsäurebad allmählich bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, so tritt heftige Zersetzung ein, unter Ammoniakentwicklung bildet sich

[1]) Ber. 42, 1630 (1909).

ein hellbraunes Harz und deutlicher Geruch nach Epicampher tritt auf. Nach Zusatz von Salzsäure geht bei der Wasserdampfdestillation der Epicampher über, während ein braunes Harz zurückbleibt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther hinterließ nach dem Behandeln mit kohlensaurem Natron und darauffolgendem Trocknen 3 g rohen Epicampher, der auf porösen Tonplatten abgepreßt, ohne weitere Reinigung die Drehung $\alpha_D = 48{,}1^0$ zeigte.[1])

Zur genauen Feststellung wurde die Verbindung in das Oxim (Schmp. 103°) und das Semicarbazon (Schmp. 236° bis 238°) übergeführt.

Um größere Mengen von Epicampher aus der Bornylen-3-hydroxamsäure darzustellen, empfiehlt sich folgendes vereinfachte Verfahren.

Salzsaures Hydroxylamin (21 g), gelöst in Methylalkohol (150 ccm), wird mit einer Mischung von Bornylen-3-carbonsäuremethylester (40 g) und Natriummethylat (14 g Na in 180 ccm CH_3OH) allmählich versetzt, so daß die Temperatur nicht über 20° steigt.

Nach 24stündigem Stehen wird das Produkt in einem Thermostaten 2 Tage lang auf 50° erhitzt, dann abgekühlt auf Zusatz von kleingestoßenem Eis mit Toluol-p-sulfonsäurechlorid (65 g) 12 Stunden lang auf der Schüttelmaschine energisch durchgeschüttelt. Es ist sehr wichtig, daß die Umsetzung zwischen dem hydroxamsauren Natron und dem Sulfonchlorid möglichst vollständig wird, das Schütteln soll daher so energisch wie möglich erfolgen. Sollte sich in den beiden ersten Stunden Wärme entwickeln, so muß man für Kühlung Sorge tragen, auch den Druck von Zeit zu Zeit herauslassen.

Das Produkt wird auf Zusatz von Wasser zweimal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung gewaschen und eingedunstet, mit dem doppelten Volum Salzsäure $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt, dann Wasser hinzugefügt und das Ganze im Dampfstrom destilliert. Dabei geht Epicampher gemischt mit Bornylencarbonsäure als eine halbflüssige Masse über, die häufig das Kühlrohr verstopft. Deshalb wird Äther durch den

[1]) Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schieden sich 0,8 g rohe Bornylen-3-carbonsäure vom Schmp. 106°—107° aus.

Kühler getrieben, das Destillat mit Äther extrahiert und der Extrakt nach dem Verjagen des Äthers mit methylalkoholischem Kalihydrat (10 g KOH) eine Stunde lang erwärmt, dann Wasser hinzugesetzt und der abgeschiedene Epicampher mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde wiederholt ausgewaschen, getrocknet und eingeengt, dabei hinterblieb ein Sirup, der, durch einen Luftstrom umgerührt, bald erstarrt. Nach dem Abpressen auf Tonplatten ist der fest und farblos zurückbleibende Epicampher für alle gewöhnlichen Zwecke genügend rein. Die Tonscherben werden im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, der vom Äther befreite Extrakt bei 100 mm Druck destilliert und auf diese Weise eine beträchtliche weitere Menge von reinem Epicampher erhalten.

Aus der wäßrig alkalischen Lösung wird durch Eindampfen der Alkohol und Äther vertrieben und auf Zusatz von Salzsäure annähernd reine Bornylencarbonsäure abgeschieden, welche abfiltriert und auf Tonplatten getrocknet zu weiteren Operationen verwendbar ist.

Die Ausbeute bei dieser Darstellungsweise schwankt derart, daß eine Erklärung dafür nicht leicht zu finden ist. Bei gutem Gelingen ist das Resultat ungefähr folgendes: Aus 40 g Bornylen-3-carbonsäuremethylester:

Unmittelbar erhaltener Epicampher . . .	= 14 g
Aus den Tonscherben durch Extraktion erhaltener und destillierter Epicampher .	= 5 g
Wiedergewonnene Bornylencarbonsäure .	= 6,9 g

Die Ausbeute an Epicampher abzüglich der wiedergewonnenen Bornylencarbonsäure beträgt daher annähernd 76% der Theorie.

Während der Reinigung des rohen Epicamphers durch Destillation im Dampfstrom scheiden sich aus dem Destillationsrückstand, besonders bei längerem Stehen, eine Menge Krystalle von Toluol-p-sulfonsäureamid ab. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, bilden sie glitzernde Blättchen vom Schmp. 135°—137°, welche auch durch längeres Kochen damit nicht zersetzt werden. — Die Elementaranalyse gab auf die Formel $CH_3.C_6H_4SO_2NH_2$ stimmende Zahlen.

b) Darstellung des l-Epicamphers aus Bornylen-3-carbonsäurehydrazid.[1])

Im allgemeinen Teil S. 214 ist dieses Verfahren schon in den Hauptzügen beschrieben und durch Gleichungen erläutert worden. Wegen der immerhin großen Explosionsgefahr ist es nicht ratsam, die Azide in trockenem Zustande zu isolieren oder dieselben mit Wasser zu kochen.

Die Umsetzung der Azide zu den Aminen verläuft dagegen auch bei Anwendung größerer Mengen gefahrlos, wenn man die von Curtius dafür gegebenen Vorschriften genau innehält.

Man soll das Azid gleich bei der Darstellung in Äther aufnehmen und diese Lösung nach oberflächlicher Trocknung mit Chlorcalcium sofort mit Alkohol versetzen. Nachdem man den Äther langsam weggedunstet hat, soll durch Kochen der alkoholischen Lösung das Azid in das Urethan verwandelt werden. Aus diesem entsteht dann mit konz. Salzsäure das Amin oder im vorliegenden Falle aus der Bornylencarbonsäure sofort das Keton. Salzsaures Bornylen-3-carbonsäurehydrazid 30 g) wurde in 900 ccm Wasser gelöst und auf 5°—8° abgekühlt. Die wäßrige Lösung läßt sich auch durch Ansäuern des in Wasser suspendierten Hydrazids mit der berechneten Menge Salzsäure darstellen. Zu der Lösung wurde sehr langsam durch einen Tropftrichter unter Rühren eine wäßrige Lösung von etwas mehr (5%) als der berechneten Menge reines umkrystallisiertes und dann getrocknetes Natriumnitrit gegeben. Zum Schluß setzt man noch einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis die Reaktion auf freie salpetrige Säure (Jodkaliumstärkepapier) dauernd auftritt.

Gleich zu Anfang der Reaktion entsteht eine milchige Trübung, dann sammelt sich das Azid als gelbes Öl am Boden des Gefäßes an. Bei niederer Temperatur und in feuchtem Zustande liegt für das Azid die Gefahr des Explodierens nicht vor. Während oft (12mal) wiederholter Versuche war der Verlauf immer der gleiche, wenn die Temperatur 8° nicht überstieg. Das am Boden angesammelte Öl wurde nach halbstündigem Stehenlassen mit Äther aufgenommen, diese Lösung

---

[1]) Bredt u. Hilbing, Chem.-Ztg. 35, 765 (1911).

mit wenig Eiswasser gewaschen, dann mit 100 ccm Alkohol versetzt und der Äther durch einen kurzen schwach wirkenden Rückflußkühler auf dem Wasserbade weggedunstet. Die zurückgebliebene alkoholische Lösung wurde noch 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Dabei bildet sich unter Stickstoffentwicklung das Urethan. Aus der Urethanlösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade der Alkohol möglichst vollständig abgedunstet. Auf Zusatz von Salzsäure fällt der Epicampher in fester, ölfreier Form aus und wird mit Wasserdämpfen abdestilliert. Er setzt sich in solchen Mengen im Kühlrohr ab, daß die Operation wiederholt zur Entfernung des Camphers unterbrochen werden mußte. Den Epicampher befreit man von geringen Mengen (5—10%) zurückgebildeter Bornylencarbonsäure dadurch, daß man ihn auf Zusatz von wenig Natriumcarbonat ein zweites Mal mit Wasserdämpfen destilliert. Aus 30 g salzsaurem Hydrazid wurden 17 g Epicampher erhalten.

Bei einem zweiten, quantitativ durchgeführten Versuch entstanden aus 22 g salzsaurem Hydrazid 11,6 g Epicampher und ca. 1 g Bornylencarbonsäure wurde zurück erhalten. Der Epicampher, welcher in einer Ausbeute von ca. 80% erhalten wurde, besaß einen hohen Reinheitsgrad, er destillierte unter gewöhnlichem Druck bei 212,5°—213° ohne starke Sublimation und zeigte den Schmp. 181°—182°.

0,2145 g, 0,1975 g gaben 0,6151 g, 0,5693 g CO_2 und 0,2062 g, 0,1876 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Gef. f. C (78,9) – 0,7, –0,3; H (10,6) +0,1, ±0,0%.

c) Darstellung von l-Epicampher aus Camphan-3-carbonsäure.

Dieser Prozeß, der in der Einleitung S. 213 erläutert wurde, wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Camphan-3-carbonsäure (18 g) wird mit Phosphorpentachlorid (22 g) im Dampfbad bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt, nach dem Erkalten mit Brom (18 g) versetzt und das Ganze in einer Druckflasche einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Das beinahe bromfreie Produkt wird in Alkohol gegossen und nach 24stündigem Stehenlassen nach Zusatz von Wasser mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung, wiederholt mit Wasser gewaschen

und sorgfältig getrocknet, wird verdunstet und der Rückstand mit Eisessig (50 ccm) und wasserfreiem Kaliumacetat (20 g) im Ölbad 45 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt. Dabei scheidet sich unter Dunkelfärbung massenhaft Bromkalium ab. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung gut ausgewaschen und eingedampft, 24 Stunden lang mit einer Lösung von Kalihydrat (25 g) in Methylalkohol digeriert. Dann erhitzt man 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, destilliert den Methylalkohol ab, und schüttelt den angesäuerten Rückstand mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb rohe α-Oxycamphan-3-carbonsäure als hellbrauner Sirup zurück. Daraus wurde Epicampher auf drei verschiedene Weisen durch Oxydation erhalten.

1. Durch Oxydation mit Permanganat. Die sirupförmige Säure (5 g) wurde in einem geringen Überschuß verdünnter Kalilauge gelöst, allmählich mit Permanganat (1,5 g) versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Oxydation erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde nochmals dieselbe Menge Permanganat zugesetzt und das Ganze im Dampfstrom destilliert. Dabei ging eine halbfeste Masse über, die aus einem Gemenge von Epicampher und Bornylen-3-carbonsäure bestand. Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert, und der Äther nach dem Trocknen sorgfältig am Dephlegmator abdestilliert. Es blieb eine butterartige Masse (0,7 g) zurück, welche auf Tonplatten abgepreßt fest wurde und bei 165° schmolz.[1]) Das mit Hydroxylamin und Natriumacetat] dargestellte Oxim zeigte den Schmp. 102°.

Später wurde eine größere Menge (16 g) Epicampher auf diese Art dargestellt und durch das Semicarbazon gereinigt. Der Schmelzpunkt lag dann bei 178°—182°.

0,1071 g gaben 0,3089 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Gef. f. C (79,0) −0,3; H (10,5) +0,2 %.

2. Durch Oxydation mit Chromsäure. Rohe Oxycamphan-3-carbonsäure (3 g) in wenig Wasser gelöst, wurde mit einer wäßrigen Lösung von Chromsäure (1 g) bei einer Tem-

[1]) Lankshaer u. Perkin, Proc. Chem. Soc. 27, 166 (1911).

peratur unterhalb 35° in Reaktion gebracht. Weitere Behandlung wie vorstehend angegeben. Schmelzpunkt des erhaltenen Epicamphers 165°—167°. Oxim: Schmp. 102°. Semicarbazon: Schmp. 235°—237°.

3. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd. Rohe Oxycamphancarbonsäure (7 g) wurde mit Wasser (5 ccm) und Eisessig (100 ccm) versetzt und mit gefälltem Bleisuperoxyd (20 g) 10 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt. Weitere Behandlung wie unter 1. angegeben. Ausbeute an rohem Epicampher 2 g; Oxim: Schmp. 105°. Semicarbazon: Schmp. 235°—237°.

Eigenschaften und Abkömmlinge des l-Epicamphers.

Reiner, aus dem Semicarbazon durch Kochen mit Salzsäure regenerierter l-Epicampher zeigt den Schmp. 183,5° bis 184° (korr.) und siedet bei 112,5° unter 747,5 mm Druck. (Japancampher schmilzt unter gleichen Verhältnissen bei 178,5° bis 179° und siedet bei 207° (751 mm). In Geruch, Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften zeigen beide isomere Campher große Ähnlichkeit. Der aus d-Campher dargestellte Epicampher ist linksdrehend. Der Wert in Benzollösung $c = 13{,}1256$ ist $[\alpha]_D^{19} = -58{,}21°$. Der Japancampher zeigt unter entsprechenden Bedingungen $[\alpha]_D^{13} = +42{,}30°$; $c = 13{,}1205$. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Epicampher leicht in Epiborneol über, dagegen zeigt er gegen Oxydationsmittel eine ziemlich große Beständigkeit. Von verdünnter Permanganatlösung wird er nicht angegriffen, verdünnte Salpetersäure (1,27) oxydiert ihn erst bei Erhitzen unter Druck auf 110°—115°. Starke Salpetersäure greift ihn auch schon beim Erhitzen am Rückflußkühler, wenn auch langsam, an. Epicampher (1 g) wurde mit Salpetersäure (13 ccm, spez. Gew. 1,27) im geschlossenen Rohr 3 Stunden lang auf 115° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von Camphersäure ab, deren Menge sich beim Eindampfen und Verreiben des schleimigen Rückstandes mit Chloroform noch vermehrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten die Krystalle den Schmp. 186°, auch nach Mischung mit gewöhnlicher d-Camphersäure, und gaben ein Anhydrid vom Schmp. 222°—224°. Die Camphersäure aus dem linksdrehenden Epicampher zeigte sich rechtsdrehend, der Betrag der

Drehung ist ebenso groß, wie bei der d-Camphersäure aus gewöhnlichem d-Campher.

Epicampheroxim, $C_8H_{14}\begin{cases}C:NOH\\|\\CH_2\end{cases}$,

wird zweckmäßig so dargestellt, daß man Epicampher (5 g) und Hydroxylaminchlorhydrat (4 g) mit einem Überschuß von essigsaurem Natron und Alkohol eine Stunde lang digeriert. Auf Zusatz von Wasser erstarrt die milchige Trübung, die Krystalle zeigen nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen den Schmp. 98°—100° und sind annähernd rein.

Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erscheint das Oxim zuerst als milchige Trübung, bald erstarrt es aber zu glänzenden Nadeln. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, besitzt den typischen Geruch der Oxime dieser Körperklasse und zeigt den Schmp. 103°—104°.

0,1398 g gaben 0,3710 g CO_2 und 0,1315 g H_2O.
0,2238 g gaben 16,8 ccm N bei 22° und 760 mm.
0,1397 g gabgn 10,8 ccm N bei 25° und 758 mm.

$C_{10}H_{17}ON$. Gef. f. C (71,8) +0,5; H (10,2) +0,2; N (8,4) +0,2, +0,1%.

Eine Lösung von 0,6293 g Epicampheroxim in 10 ccm Benzol ist rechtsdrehend. $\alpha_D = +100{,}5°$. Das gewöhnliche Campheroxim ist linksdrehend, eine Lösung von 0,5196 g in Benzol zeigt $\alpha_D = -56{,}0°$.

Epicamphersemicarbazon, $C_8H_{14}\begin{cases}C:N.NH.CO.NH_2\\|\\CH_2\end{cases}$.

Eine Lösung von l-Epicampher (7,7 g) in 15 g Alkohol wurde mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat (6,5 g) und krystallinem Natriumacetat (8 g) in Wasser (20 ccm) vermischt und durch Zugabe von Wasser bzw. Alkohol klare Lösung herbeigeführt. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade krystallisierte über Nacht das Semicarbazon ganz rein aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man auf Wasserzusatz eine weitere Menge. Gesamtausbeute 9,7 g = 91% der Theorie. Das Semicarbazon bildet aus Alkohol krystallisiert flache Nadeln vom Schmp. 237°—238°. Da beim Schmelzen Zersetzung erfolgt, muß man schnell erhitzen, sonst ist der Schmelzpunkt unscharf. (Camphersemicarbazon schmilzt unter Zersetzung

bei 247°—248°.) In verdünnter Salzsäure ist das Semicarbazon löslich, beim Kochen wird es zersetzt und beim Durchleiten von Wasserdampf geht der Epicampher chemisch rein über.

0,1483 g gaben 0,3444 g CO_2 und 0,1239 g H_2O.
0,1039 g gaben 19 ccm N bei 22° und 760 mm.

$C_{11}H_{19}ON_3$. Gef. f. C (63,2) +0,1; H (9,1) +0,2; N (20,1) +0,6%.

Bromepicampher, $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CHBr\end{cases}$,

wird erhalten, indem man Epicampher (3 g) mit Brom (3,5 g) in ein Rohr einschließt und 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther aufgenommen, worin sie nicht sehr löslich sind, die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen, der Äther nach dem Trocknen abdestilliert und die zurückbleibende hellbraune Krystallmasse auf Tonscherben getrocknet. Diese wurde in wenig Petroläther (Sdp. 50°—60°) gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Krystallnadeln aus. In den Mutterlaugen konnte keine isomere Verbindung nachgewiesen werden.

0,1488 g gaben 0,1198 g AgBr.

$C_{10}H_{15}BrO$. Gef. f. Br (34,6) −0,4%.

Bromepicampher schmilzt bei 133°—134° (Bromcampher bei 76°); er löst sich leicht in Benzol oder Chloroform, weniger in Alkohol und schwer in kaltem Petroläther, worin er in der Wärme leicht löslich ist.

Optische Drehung: 0,7242 g in Äthylacetat gelöst und auf 20 ccm verdünnt ergaben $\alpha_D = -86{,}6°$. (Der gewöhnliche Bromcampher zeigt in 10prozent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +140°$.)

Der Versuch zur Anlagerung von Blausäure an l-Epicampher, welcher in der Einleitung (S. 219) besprochen wurde, gelangte unter verschiedenen Bedingungen zur Ausführung, doch konnte in keinem Fall ein Anzeichen von Erfolg wahrgenommen werden, indem der Epicampher stets unverändert zurückerhalten wurde.

Isonitrosoepicampher.[1]) Die beiden isomeren (α- und β-) Isonitrosoepicampher wurden nebeneinander bei Einwirkung von Natriumamid und Isoamylnitrit auf die ätherische Lösung

[1]) Proc. Chem. Soc. 28, 57 (1912).

von Epicampher unter folgenden Bedingungen erhalten: Epicampher (10 g) in wasserfreiem Äther (100 ccm) gelöst, wurde mit fein gepulvertem Natriumamid (4 g) und nach Verlauf von 2 Stunden mit frisch destilliertem Isoamylnitrit (90 ccm) unter Kühlung auf 0° allmählich versetzt. Nach 24stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die orangerote Lösung mit Eiswasser versetzt, der Äther abgehoben und die wäßrige Lösung nochmals mit Äther extrahiert. Die vom Äther getrennte und durch einen Luftstrom davon befreite wäßrige Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, wodurch ein bald erstarrendes Öl sich in Menge abscheidet. Der feste Anteil (8,5 g) wurde auf porösen Tonplatten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann in heißem Benzin (Sdp. 80°—85°) unter Zusatz von wenig Benzol gelöst; die sich beim Stehen abscheidenden langen Nadeln wurden sofort aus diesen Lösungsmitteln nochmals umkrystallisiert.

0,1363 g gaben 0,3320 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.
0,1156 g gaben 8,0 ccm N bei 19° und 750 mm.

$C_{10}H_{15}O_2N$. Gef. f. C (66,2) +0,2; H (8,3) ±0,0; N (7,7) +0,1 %.

α-Isonitrosoepicampher, Schmp. 168°—170°, löst sich leicht in heißem Alkohol, Benzol oder Chloroform und unterscheidet sich von der β-Modifikation (siehe nachstehend) durch die weit geringere Löslichkeit in Benzin. Er löst sich leicht in verdünnter Natronlauge mit hellgelber Farbe und bleibt beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure einige Zeitlang klar, um dann allmählich Krystalle der reinen α-Modifikation abzusetzen. Bei der optischen Bestimmung[1]) zeigte eine Lösung von 0,799 g in Benzol auf 20 ccm verdünnt α_D −201,9°.

α-Isonitrosoepicampher löst sich leicht in einer 40prozent. Formaldehydlösung und scheidet, wenn man nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure kocht, unter Gelbfärbung Krystalle von Campherchinon aus. Wird α-Isonitrosoepicampher in konz. Schwefelsäure gelöst und nach

[1]) Forster u. Spinner, Journ. Chem. Soc. 101, 1350 (1912), die den α-Isonitrosoepicampher auf anderem Wege (vgl. S. 217) erhielten, fanden den Schmp. 170° und die optische Drehung in Chloroform α_D −200,1°. Benzoylderivat: Schmp. 122,5°, α_D −128,7°. O-Methylester: Schmp. 100°, α_D −201,5°. Phenylurethan: Schmp. 106°, α_D −110,2°.

kurzem (3 Minuten langem) Erhitzen auf dem Dampfbade mit Wasser verdünnt, so scheiden sich weiße Krystalle von Campher-säureimid ab[1]), die nach dem Umkrystallisieren bei 244° bis 245° schmelzen.

β-Isonitrosoepicampher. Die Benzinmutterlauge, welche nach der Krystallisation des α-Derivates zurückblieb, scheidet bei langsamem Eindampfen zunächst ein krystallines Gemenge der α- und β-Verbindungen ab und dann hellgelbe Prismen von der β-Modifikation. Diese wurde bis zur Reinheit fraktioniert aus Benzin umkrystallisiert.

0,1453 g gaben 0,3526 g CO_2 und 0,1091 g H_2O.
0,1722 g gaben 12,1 ccm N bei 18° und 752 mm.

$C_{10}H_{15}O_2N$. Gef. f. C (66,2) ±0; H (8,3) +0,1; N (7,7) +0,3%.

β-Isonitrosoepicampher hat den Schmp. 138°—140°, er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Benzin, in heißem Wasser ist er ziemlich löslich. Beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht β-Isonitrosoepicampher in die α-Verbindung über. Unter denselben Bedingungen wie für die α-Verbindung angegeben entsteht Campherchinon und Camphersäureimid auch aus der β-Verbindung. Optische Drehung[2]): 1,0138 g gelöst in Benzol und auf 20 ccm verdünnt gaben $\alpha_D = -183{,}5°$.

Aminoepicampher, $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\CH.NH_2\end{cases}$,

wurde aus dem α- oder β-Isonitrosoepicampher durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßriger, alkalischer Lösung dargestellt.[3]) Isonitrosoepicampher (10 g) wurde in Natronlauge (40 ccm von 30%) gelöst und Zinkstaub (12 g) in kleinen Mengen von Zeit zu Zeit zugegeben, wobei die tiefgelbe Farbe der Lösung allmählich verschwand. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther

---

[1]) Vgl. Claisen u. Manasse, Ann. Chem. 274, 73 (1893).

[2]) Forster und Spinner, a. a. O. S. 1349, fanden für die β-Verbindung den Schmp. 140° und $\alpha_D = -179{,}4°$ in Chloroformlösung. Nach 7 Tagen war $\alpha_D = -191{,}4°$ durch teilweise Umlagerung in die α-Verbindung. Die Benzoylverbindung zeigte den Schmp. 80° und $\alpha_D = -130{,}0°$, der O-Methylester den Schmp. 77° und $\alpha_D = -173{,}6°$, das Phenylurethan den Schmp. 118° und $\alpha_D = -124{,}3°$.

[3]) Vgl. Duden u. Macintyre, Ann. Chem. 313, 59 (1900).

aufgenommen, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet, dann verdunstet und der zurückbleibende übelriechende Sirup bis zur vollständigen Krystallisation umgerührt. Nach dem Abpressen auf poröse Tonplatten löst man ihn in kochendem Petroläther (Sdp. 45°—50°), scheidet durch Eiskühlung ab und trocknet in einem kohlensäurefreien Luftstrom, da die Krystalle beim Erhitzen sich zersetzen und klebrig werden.

0,1425 g gaben 0,3749 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.
0,1917 g gaben 13,9 ccm N bei 18° und 761 mm.

$C_{10}H_{17}ON$. Gef. f. C (71,8) −0,1; H (10,2) −0,2; N (8,4) −0,1%.

Aminoepicampher hat den Schmp. 168°—170°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Wasser, die Lösung von 0,5902 g, in Benzol verdünnt auf 10 ccm, ergab $\alpha_D = +15{,}0°$. Wir können die Beobachtung von Forster und Spinner[1]) bestätigen, daß α- und β-Isonitrosoepicampher bei der Reduktion zum selben Aminocampher führen, daher wurden die beiden Isomeren nicht getrennt, sondern im Gemisch unmittelbar für die Reduktion verwendet.

Epicamphocarbonsäure. Zuerst wurde diese Verbindung nach einem Verfahren dargestellt, ähnlich demjenigen, welches zur Darstellung der Camphocarbonsäure[2]) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumcampher gedient hatte. Natrium (2 g) in Bandform gepreßt, wurde in einem kleinen Schwickeratkolben mit absolutem Äther (120 g) übergossen und dazu β-Campher (10 g) gegeben. Es wurde im Wasserbade zum gelinden Sieden des Äthers erwärmt und gleichzeitig ein kräftiger Strom trockene Kohlensäure eingeleitet. Bald setzt eine energische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein, das Natrium ist in 2—3 Stunden aufgezehrt, wenn man Sorge trägt, daß die Reaktion nicht zum Stillstand kommt. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis versetzt, die wäßrige

[1]) Forster und Spinner (a. a. O.) geben den Schmelzpunkt zu 168°—169° an und die optische Konstante in alkoholischer Lösung $\alpha_D = +11{,}9°$. Der Unterschied in der Drehung ($\alpha_D = +30{,}15°$ anstatt $+15{,}07°$) [vgl. Proc. Chem. Soc. 28, 57 (1912)] ist auf einen Irrtum zurückzuführen, indem die Menge des Benzols zu 20 ccm anstatt 10 ccm angenommen wurde.

[2]) Brühl, Ber. 24, 3384 (1891); Bredt, Ann. Chem. 366, 11 (1909).

Lösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt. Scheidet sich dabei ein Niederschlag ab, so wird er abfiltriert und das Filtrat sukzessive mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Zuerst scheidet sich etwas Harz ab, von dem abfiltriert wird, und dann fällt die reine Epicamphocarbonsäure (2 g) aus.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten 5,1 g einer festen Masse. Diese ließ sich durch Destillation mit Wasserdampf in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Anteil trennen.

Flüchtig zeigten sich 2 g einer Substanz, die getrocknet bei 177°—179° schmolz und aus fast reinem Epiborneol (S. 254) bestand. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil krystallisiert aus Ligroin in dünnen Nadeln vom Schmp. 256° bis 257° und besitzt die Zusammensetzung eines Epipinakons.

0,1567 g gaben 0,4743 g CO_2 und 0,1683 g H_2O.

$(C_{10}H_{17}O)_2$. Gef. f. C (78,4) −0,3; H (11,2) +0,1%.

Neben diesem krystallisierten noch andere Verbindungen von niederen Schmelzpunkten aus, deren Natur wegen Materialmangels noch nicht festgestellt werden konnte.

Da dieses Verfahren, wegen der verschiedenen Nebenprodukte, die theoretisch $^2/_3$ des angewandten Epicamphers in Anspruch nehmen, nur eine geringe Ausbeute an Epicamphocarbonsäure ergab, so wurde das von Brühl[1]) für Camphocarbonsäure empfohlene Verfahren mittels Natriumamid in Benzollösung zur Anwendung gebracht.

Epicampher (20 g), in Benzol (150 ccm) gelöst, wurde mit fein gepulvertem Natriumamid (14 g) in einem Schwickeratkolben gemischt und ein schneller Strom Kohlensäure mittels eines weiten Rohres durchgeleitet. Es bildet sich plötzlich eine dicke gelatinöse Masse, welche das Einleitungsrohr leicht verstopfen kann. Nach ungefähr einer Stunde wird mit Eiswasser versetzt, die Benzollösung abgehoben und die wäßrige Schicht nach dem Abfiltrieren mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die Epicamphocarbonsäure schon ziemlich vollständig aus, eine weitere kleine Menge wird in weniger reinem Zustande

[1]) Ber. 36, 1306 (1903).

aus den Mutterlaugen durch Extraktion mit Äther gewonnen.

Die Benzollösung enthält den unveränderten Epicampher, dessen Menge man aus der gewonnenen Epicamphocarbonsäure kalkulieren kann. Man dampft die getrocknete Benzollösung am Dephlegmator zur Hälfte ein, behandelt den Rückstand nochmals mit Natriumamid und Kohlensäure und wiederholt diese Operation so oft, bis kein Epicampher mehr im Benzol zurückbleibt. Auf diese Weise erhält man eine fast quantitative Ausbeute an Epicamphocarbonsäure. Man kann die Säure durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisieren, wodurch sie in farblosen Nadeln erhalten wird; die beste Reinigungsmethode besteht darin, daß man die Säure in einem kleinen Überschuß von Natriumcarbonat löst und am Rührwerk mit Salzsäure fraktioniert ausfällt; die erste Fällung enthält eine klebrige Verunreinigung, nach deren Entfernung sich reine Epicamphocarbonsäure abscheidet.

0,1937 g, 0,1741 g gaben 0,4773 g, 0,4295 g CO_2 und 0,1444 g, 0,1295 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_3$. Gef. f. C (67,3) +0,1, ±0,0; H (8,2) +0,1, +0,1%.

Epicamphocarbonsäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol, Äther oder Benzol, weniger leicht in Benzin. Da sie sich ebenso wie Camphocarbonsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt, so hält es schwer, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Er liegt bei 120°—122°. Am gleichen Thermometer schmolz Camphocarbonsäure bei 125°—126°. In beiden Fällen trat Kohlensäureentwicklung ein, wenn man die Temperatur allmählich steigerte. Setzt man das Erhitzen fort, bis der Inhalt der weiten Schmelzpunktsröhrchen erstarrt, so enthalten sie ganz reinen Epicampher (Schmp. 184°—184,5°) und ebensolchen Campher (Schmp. 178°—179°).

Oxydation der Epicamphocarbonsäure zu Camphersäure.

Da im Epicampher beide neben der Carbonylgruppe stehende Kohlenstoffe Wasserstoffe tragen, wäre hier an beiden Stellen das Eintreten von Natrium und daher die Entstehung von zwei Monocarbonsäuren möglich. Zur Feststellung der

Lage des Carbonyls wurde die Oxydation mit Permanganat ausgeführt. Epicamphocarbonsäure (0,85 g) wurde in Soda gelöst und mit verdünnter Permanganatlösung oxydiert. In der Oxydationsflüssigkeit fand sich Camphersäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 186° zeigte und durch Acetylchlorid in das Anhydrid vom Schmp. 222° übergeführt wurde.

α-Bromepicamphocarbonsäure, $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\CHBr.CO_2H\end{cases}$.

Epicamphocarbonsäure (0,5 g), gelöst in Eisessig (5 ccm), wird mit Brom (0,5 g) im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang in der Wasserbadkanone erhitzt. Das Reaktionsprodukt, mit Wasser gemischt, wird nach 24 Stunden von der Flüssigkeit getrennt, in Natriumcarbonat gelöst und nach dem Filtrieren angesäuert. Dabei scheidet sich eine voluminöse Masse von mikroskopischen Krystallsternen ab, die auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

0,1802 g gaben 0,1233 g AgBr.

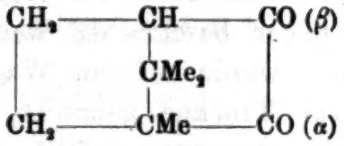
$C_{11}H_{15}O_3Br$. Gef. f. Br (29,1) ±0,0%.

α-Bromepicamphocarbonsäure schmilzt beim schnellen Erhitzen ungefähr bei 145° unter Kohlensäurentwicklung, die Zersetzung beginnt aber schon bei viel niederer Temperatur; die Verbindung ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird die bromierte Säure so lange auf 150° erhitzt, bis die Abspaltung von Kohlensäure beendet ist, so hinterbleibt eine krystalline Substanz, welche aus Benzin in Tafeln vom Schmp. 130°—132° krystallisiert; sie ist identisch mit dem durch direkte Bromierung des Epicamphers erhaltenen Bromepicampher (S. 240). Eine Mischung beider Substanzen schmilzt ohne Depression.

Epiborneolcarbonsäure, $C_8H_{14}\begin{cases}CH(OH)\\CH.COOH\end{cases}$.

Bekanntlich kann Camphocarbonsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht durch Natriumamalgam oder durch

Natrium und Alkohol reduziert werden (S. 221). Da nun im Campherchinon[1])



ein Carbonyl (β) leicht, das andere (α) weniger leicht reduzierbar ist, so bestand die Möglichkeit, daß in der Epicamphocarbonsäure das Carbonyl (β) sich in normaler Weise durch Natriumamalgam reduzieren ließe. Epicamphocarbonsäure (5 g) wurde daher in verdünntem Natriumcarbonat gelöst und auf der Schüttelmaschine mit einem großen Überschuß von Natriumamalgam mehrere Stunden lang behandelt. Die alkalische Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Dabei ging reichlich Epicampher über, ein Zeichen, daß die Hauptmenge der Epicamphocarbonsäure bei der Reduktion unverändert geblieben war. Der bei der Dampfdestillation gebliebene Rückstand wurde mit Äther extrahiert; dieser hinterließ beim Verdunsten eine kleine Menge (0,6 g) eines schleimigen Rückstandes, in dem möglicherweise etwas Epiborneolcarbonsäure enthalten war, aber der Versuch zeigt deutlich, daß die Epicamphocarbonsäure sich ebenso wenig unter den angegebenen Bedingungen reduzieren läßt, wie die Camphocarbonsäure. Dagegen gelingt die Reduktion in beiden Fällen leicht unter den von Bredt[2]) angegebenen Bedingungen auf elektrolytischem Wege.

Epicamphocarbonsäure (60 g) wurde in dem dort angegebenen Apparat reduziert, annähernd mit Salzsäure neutralisiert, abfiltriert und dann angesäuert. Dabei fiel ein kreidiger Niederschlag aus, der auf porösen Tonplatten getrocknet wurde. Durch Extraktion mit Äther konnte noch ein kleiner Rest (2 g) aus dem Filtrat gewonnen werden. Der kreidige Stoff wurde wiederholt mit siedendem Ligroin (Sdp. 80°—100°) extrahiert, bis eine Säure vom Schmp. 168°—172° zurücklieb. Diese wurde zweimal aus siedendem Toluol umkrystallisiert, sie scheidet sich als voluminöse Masse von dünnen Blättchen aus und zeigt in trockenem Zustande einen schönen

[1]) Manasse, Ber. 35, 3823 (1902).
[2]) Dies. Journ. [2] 84, 792 (1911).

Seidenglanz. Die reine Säure (2,5 g) zeigte den Schmp. 173° und soll in nachfolgendem unter der Bezeichnung: (C)-Epiborneolcarbonsäure näher beschrieben werden. Die Mutterlauge von dieser Säure wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht, der Rückstand in Soda gelöst, die Säure von neuem gefällt, getrocknet und dann mit siedendem Petroläther (Sdp. 60°—70°) extrahiert, bis der Rückstand bei 140°—145° schmolz.

Dieser Teil (24,5 g) ist das Hauptprodukt der Reduktion und soll den Namen (B)-Epiborneolcarbonsäure tragen.

Die Petroläthermutterlaugen blieben zum Verdunsten an der Luft stehen. Zunächst schieden sich 5,8 g eigenartiger warziger Knoten vom Schmp. 120°—122° ab. Diese wurden nochmals in Petroläther gelöst und schieden beim freiwilligen Verdunsten Krystalle ab vom Schmp. 125°, der sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht weiter veränderte.

Diese Säure wird (A)-Epiborneolcarbonsäure genannt. Die vereinigten Petroläthermutterlaugen blieben dann zur langsamen Konzentration im Eisschrank stehen, sie schieden 1,5 g einer Säure ab, welche bei 230° weich wurde und bei 237° schmolz. Es ist merkwürdig, daß diese Verbindung, trotzdem sie unter allen ihren isomeren die am schwersten lösliche ist, sich später abscheidet als die andern. Diese Säure, für welche wir den Namen (D)-Epiborneolcarbonsäure vorgeschlagen, wurde aus Petroläther umkrystallisiert, woraus sie sich in warzenförmigen Aggregaten abschied, die unter Zersetzung bei 237° unscharf schmolzen. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten nicht wieder fest. Sie ist fast unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzin (Sdp. 90° bis 100°) und in kochendem Toluol. Die schließlich übrigbleibenden Mutterlaugen stellten ein Gemenge der verschiedenen Epiborneolcarbonsäuren dar, sie wurden nicht weiter durch fraktionierte Krystallisation getrennt, sondern unmittelbar zur Darstellung der Epibornylencarbonsäure verwendet.

Isomere Epiborneolcarbonsäuren.

(A) Schmp. 125°. 0,9299 g, in Äthylacetat gelöst auf 20 ccm verdünnt, $\alpha_D = +2{,}36°$.

0,1110 g gaben 0,2700 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$. Gef. f. C (66,7) −0,3; H (9,1) ±0,0%.

(B) Schmp. 145°. 1,1046 g, in Äthylacetat gelöst auf 20 ccm verdünnt, $\alpha_D = -4{,}8°$.

0,1570 g, 0,1224 g gaben 0,3904 g, 0,2985 g CO_2 und 0,1277 g, 0,1004 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$. Gef. f. C (66,7) +1,1, −0,2; H (9,1) −0,1, ±0,0%.

(C) Schmp. 173°.

0,1175 g gaben 0,2865 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

$O_{11}H_{18}O_3$. Gef. f. C (66,7) −0,2; H (9,1) −0,1%.

(D) Schmp. 237° (vgl. S. 222).

0,1452 g, 0,1306 g gaben 0,3555 g, 0,3201 g CO_2 und 0,1134 g, 0,1028 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$. Gef. f. C (66,7) +0,1, ±0,0; H (9,1) −0,4, −0,4%.
$C_{22}H_{34}O_6$. Gef. f. C (67,0) −0,2 −0,3; H (8,6) +0,1, +0,1%.

0,1386 g, in Äthylacetat gelöst, auf 20 ccm verdünnt, $\alpha_D = +77{,}9°$.

Alle Epiborneolcarbonsäuren sind verhältnismäßig beständig gegen Permanganat, d. h. wenn ihre Lösungen in einem kleinen Überschuß von Natriumcarbonat unter Eiskühlung mit Permanganat versetzt werden, so sind sie nach 1 Minute noch nicht entfärbt, die (A)-Verbindung scheint am leichtesten oxydiert zu werden.

Bornylen-2-carbonsäure, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ C(2)CO_2H\end{matrix}\right.$.

Zur Darstellung der Bornylen-2-carbonsäure wurde das Gemisch der Epiborneolcarbonsäuren (30 g) mit Acetylchlorid (150 ccm) gemischt und am Rückflußkühler 15 Stunden lang erhitzt. Der Überschuß von Acetylchlorid wurde dann abdestilliert und der zurückbleibende Sirup unter vermindertem Druck (15 mm) destilliert. Dabei ging alles über, es blieb nur ein kleiner krystalliner Rückstand. Das sirupförmige Destillat und der Rückstand wurden in Methylalkohol (200 ccm) gelöst und mit konz. Schwefelsäure (15 ccm) über Nacht stehen gelassen und dann am Rückflußkühler 1 Stunde lang erhitzt. Der auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Methylester wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl zweimal im Vakuum destilliert, wobei die ganze Menge bei 155° (100 mm) überging.

0,1668 g gaben 0,4533 g CO_2 und 0,1410 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Gef. f. C (74,2) —0,1; H (9,3) +0,1%.

Optische Drehung: 1,4331 g in Äthylacetat gelöst, auf 20 ccm verdünnt, zeigte $\alpha_D = -93{,}6°$.

Der so gewonnene Ester (25 g) wurde durch einstündiges Kochen mit methylalkolischem Kali (KOH = 20 g) verseift. Nach Zusatz von Wasser wurde die Lösung annähernd mit Salzsäure neutralisiert und der Methylalkohol durch Abdestillieren entfernt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung schied sich ein Sirup ab, der bald krystallin wurde. Zur Reinigung wurde die auf porösen Tonplatten getrocknete Säure aus verdünntem Aceton oder aus Ameisensäure umkrystallisiert. Sie läßt sich auch mit Wasserdampf, wenn auch nur langsam, übertreiben.

0,1386 g, 0,1471 g gaben 0,3715 g, 0,3922 g CO_2 und 0,1107 g, 0,1166 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Gef. f. C (73,3) —0,2, —0,6; H (8,9) ±0,0, ±0,0%.

Optische Drehung: 0,6596 g in Äthylacetat gelöst, auf 20 ccm verdünnt, $\alpha_D = -95{,}7°$.

Bornylen-2-carbonsäure hat den Schmp. 115°, sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther, Essigsäure und Äthyläther, schwer löslich in Wasser und krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in irregulären Blättchen.

Wird die Bornylen-2-carbonsäure unter denselben Bedingungen mit Salpetersäure oxydiert, wie für die Bornylen-3-carbonsäure[1]) angegeben ist, so entsteht ebenso wie aus dieser Camphersäure vom Schmp. 185°. Das daraus dargestellte Anhydrid schmolz bei 216°—218°. Bei der Titration wurden 0,0894 g Substanz durch 9,03 ccm n/10 NaOH neutralisiert. Für die zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ berechnet, würden 8,94 ccm n/10 NaOH erforderlich sein.

Camphan-2-carbonsäure. Diese Säure wird leicht erhalten durch Reduktion der Bornylen-2-carbonsäure in verdünnter methylalkoholischer Lösung mittels Wasserstoff in Gegenwart von Palladium und Gummi arabicum unter den Bedingungen, wie sie für die Reduktion der Bornylen-3-carbon-

[1]) Ann. Chem. 366, 39 (1909).

säure bereits beschrieben wurden. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Soda alkalisch gemacht, dann bis zur Entfernung des Methylalkohols eingedampft, mit gestoßenem Eis versetzt und mit etwas Permanganat 1 Stunde lang in Berührung gelassen. Dabei zeigte sich, daß die Reduktion eine fast vollständige war, indem kaum eine Änderung des Permanganats erfolgte. Nach der Zerstörung des Permanganats wurde die Säure mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und auf porösen Tonplatten getrocknet. Da sie sich in den gebräuchlichen organischen Solventien sehr löslich zeigte, so war ihre Krystallisation mit Schwierigkeiten verbunden. In kaltem Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, sie löst sich in heißem Wasser etwas mehr und scheidet sich beim Abkühlen in glitzernden Nadeln ab. Als bestes Lösungsmittel erwies sich warme verdünnte Essigsäure. Beim Abkühlen der Lösung unter 0° wurde die Säure in langen farblosen Nadeln erhalten, die auf einem Filter, welches mit einer Kältemischung umgeben war, abfiltriert wurden.

0,1343 g gaben 0,3560 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Gef. f. C (72,5) −0,2; H (9,9) ±0,0%.

Optische Drehung: 0,7489 g, gelöst in Äthylacetat und auf 20 ccm verdünnt, $\alpha_D = -37{,}8°$. Die Säure schmilzt bei 78°—80° und destilliert bei annähernd 155°/15 mm.

Umwandlung der Bornylen-2-carbonsäure in Campher.

Diese bemerkenswerte Umwandlung der Bornylen-2-carbonsäure und indirekt des Epicamphers in Campher wurde durch Vermittlung der Bornylen-2-hydroxamsäure erreicht. Salzsaures Hydroxylamin (12 g), welches sorgfältig getrocknet und gepulvert war, wurde in wasserfreiem Methylalkohol (100 ccm) gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von Natrium (3,5 g) in Methylalkohol versetzt. Dann wurde Bornylen-2-carbonsäuremethyläther (30 g), gelöst in Methylalkohol (50 ccm), hinzugegeben. Das Ganze blieb 2 Tage lang stehen, dabei fand keine Ausscheidung von hydroxamsaurem Natrium statt. Der Stoff wurde, nachdem er 4 Stunden lang im Thermostaten auf 50° erhitzt worden war, für die weiteren

Versuche in zwei Teile geteilt, die wir als A und B bezeichnen wollen.

Die Portion (A) wurde mit Wasser versetzt, eine kleine Menge unveränderter Ester (1,5 g) mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, dreimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ, nachdem sie gut ausgewaschen, getrocknet und vorsichtig abgedampft war, einen dicken Sirup, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Diese Säure, welche in alkalischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive rötliche Färbung gab, wurde in einem kleinen Überschuß von Kalilauge gelöst und durch Zusatz von überschüssigem Kupferacetat das hellblaue Kupfersalz gefällt, dann der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen in Äther suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom Schwefelkupfer abfiltriert, hinterließ die ätherische Lösung beim Verdunsten einen fast farblosen Sirup, der auch nach mehrtägigem Stehenlassen im Schwefelsäurexsiccator nicht zum Krystallisieren zu bringen war, aber, wie die Analyse zeigte, genügend reine Bornylen-2-hydroxamsäure war.

0,1480 g gaben 9,1 ccm N bei 17° und 755 mm.

$C_{11}H_{17}ON_2$. Gef. f. N (7,2) ±0,0%

Umwandlung der Bornylen-2-hydroxamsäure in Campher durch Erhitzen.

Die sirupförmige Hydroxamsäure wurde am Rückflußkühler auf ca. 120° erhitzt; die Zersetzung trat ein und wurde auch nach Entfernen der Flamme so heftig, daß die Temperatur fast auf 200° stieg. Ammoniak entwich in Strömen und Campher kam im oberen Teile des Gefäßes und im Kühler zur Ausscheidung. Das Reaktionsprodukt wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das halbfeste Destillat, welches deutlich nach Campher roch, wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen eine butterförmige Masse, die einige Stunden lang mit methylalkoholischem Kalihydrat (KOH = 5 g) in Berührung gelassen wurde[1]), dann wurde

[1]) Die alkalische Lösung schied nach dem Verdampfen des Methylalkohols beim Ansäuern Bornylen-2-carbonsäure (2 g) ab.

Wasser zugesetzt und der krystalline Niederschlag mit Äther aufgenommen. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde die ätherische Lösung getrocknet und vorsichtig verdampft, dabei hinterblieb eine ziemlich feste Masse, die, auf porösen Tonscherben getrocknet, fast reiner Campher war. Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wenig ganz niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 35°—40°) den Schmp. 174°—176° und $\alpha_D = +52°$ in Benzollösung, sein Oxim schmolz bei 119°.

Umwandlung der Bornylen-2-hydroxamsäure in Campher durch Toluol-p-sulfonsäurechlorid.

Die andere Hälfte (B) der Lösung des bornylen-2-hydroxamsauren Natriums, welches in der vorher beschriebenen Weise erhalten worden war, wurde mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und 12 Stunden lang auf der Schüttelmaschine mit fein gepulvertem Toluol-p-sulfonsäurechlorid (25 g) behandelt. Das Produkt wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und nach dem Eindampfen der Rückstand $^1/_2$ Stunde lang mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt, dann wurde Wasser zugesetzt und das Ganze im Dampfstrom destilliert. Dabei ging eine halbfeste Masse über, und ein brauner Klumpen sowie einige Krystalle, die Schwefel und Stickstoff enthielten, blieben im Destillierkolben zurück (vgl. S. 234). Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der zurückbleibende rohe Campher mit methylalkoholischem Kalihydrat (5 g KOH) $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, um ev. noch vorhandenen Bornylen-2-carbonsäureester zu verseifen. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wiederholt ausgewaschen, getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Campher auf porösen Tonplatten getrocknet und dann zweimal aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30° bis 40°) umkrystallisiert. Er war dann ganz rein und schmolz bei 176° und ließ sich in das Oxim vom Schmp. 119° überführen. Eine Schmelzpunktdepression beim Mischen mit gewöhnlichem Campher bzw. dessen Oxim trat nicht ein. Optische Drehung: 0,408 g, gelöst in Benzol und auf 20 ccm verdünnt, ergaben $\alpha_D = +54°$. Unter gleichen Bedingungen wurde für gewöhnlichen Campher gefunden: $\alpha_D = +52{,}68°$.

Die Ausbeute an Campher bei diesem Umwandlungsprozeß betrug ca. 40% der Theorie.

Epiborneol, $C_8H_{14}\begin{cases}CH(OH\\ |\\ CH_2\end{cases}$.

Zur Reduktion des Epicamphers wurde dieser in der 10fachen Gewichtsmenge Äthylalkohol gelöst und das dem Campher gleiche Gewicht Natrium möglichst schnell eingetragen. Bleibt etwas Natrium unzersetzt, so entfernt man es durch Zusatz von Eis. Das Ganze wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst ging der Alkohol über, der kleine Mengen von Borneol mitnimmt. Dann geht festes Epiborneol, ähnlich dem Epicampher, über, nur langsamer. Es setzte sich im Kühler fest und mußte wiederholt daraus entfernt werden. Das erhaltene Borneol wurde in Äther aufgenommen und mit dem ätherischen Extrakt des Destillats vereinigt, dann der zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschene Äther getrocknet und abdestilliert. Das Epiborneol hinterbleibt als krystalline Masse vom Schmp. 179°—181°. Nach der Reinigung über das Phenylurethan war der Schmp. 181°—182,5°.

0,1550 g, 0,1392 g gaben 0,4415 g, 0,3975 g CO_2 und 0,1695 g, 0,1495 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$. Gef. f. C (77,9) —0,2, —0,1; H (11,7) +0,5, +0,2%.

Es ist bemerkenswert, daß alle Proben von Epiborneol, welche wir untersucht haben, optisch inaktiv waren.

Epiborneolphenylurethan, $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, wurde dargestellt durch Lösen von Epiborneol (6 g) in wenig Petroläther (Sdp. 35°—40°) und Zusatz von Phenylisocyanat (5 g). Nach mehrtägigem Stehenlassen in verschlossenem Gefäß schied sich das Phenylurethan in weißen Krystallen ab, die sich auf Zusatz von weiteren Mengen Petroläther vermehrten.

0,1607 g gaben 0,4402 g CO_2 und 0,1238 g H_2O.
0,1910 g gaben 9,4 ccm N bei 17,5° und 733,5 mm.

$C_{17}H_{23}O_2N$. Gef. f. C (74,7) ±0,0; H (8,5) +0,1; N (5,1) +0,4%.

Die Verbindung krystallisiert aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 82°, sie wird durch Kochen mit Salzsäure

leicht zersetzt und beim Abdestillieren geht mit dem Wasser reines Epiborneol über.

Darstellung von Epiborneol aus epiborneolxanthogensaurem Natrium.

Wenn das nachstehend beschriebene Epiborneolxanthogenat, in heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt wird, so fällt Epiborneol aus, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wurde der Rückstand wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert; der Schmelzpunkt blieb konstant bei 176°—176,5°.

0,1822 g gaben 0,5176 g CO_2 und 0,191 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$. Gef. f. C (77,9) —0,4; H (11,7) —0,05%.

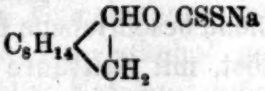
Die aus dem Epicampher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol direkt erhaltene Verbindung zeigte den Schmp. 181°—182,5°. Wir dachten zuerst, hier läge Stereoisomerie vor, entsprechend der des Borneols und Isoborneols, welche bekanntlich bei der Reduktion des Camphers nebeneinander entstehen. Dagegen spricht aber, daß beide Verbindungen der Epiborneolreihe optisch inaktiv sind und daß sie trotz des verschiedenen Schmelzpunktes dasselbe Phenylurethan vom Schmp. 82° geben.

Umwandlung des Epiborneols in Bornylen nach der Methode von Tschugaeff.

Diese bemerkenswerte Umwandlung des inaktiven Epiborneols in aktives l-Bornylen wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Zunächst wurde epiborneolxanthogensaures Natrium dargestellt, durch Eintragen von Natriumdraht (3 g) in eine Lösung von Epiborneol (15 g) in absolutem Äther (150 ccm). Die Reaktion wurde in einem mit Natronkalkrohr versehenen Kolben ausgeführt, sie verlief unter Wasserstoffentwicklung und war über Nacht beendigt. Nachdem der unveränderte Natriumdraht entfernt war, wurde die Lösung mit Schwefelkohlenstoff (15 g) versetzt, wodurch sofort ein gelber Niederschlag entstand und der Inhalt des Kolbens fast vollständig erstarrte. Der Niederschlag wurde an der Saugpumpe

abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert, wodurch sich 70% der Masse als hellgelbe, fast weiße Krystalle abschieden. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Salzsäure das Epiborneol wiedergewonnen.

Aus dem Natriumsalz:



wurde Epiborneolxanthogensäuremethylester dargestellt durch 10stündiges Kochen der ätherischen Suspension mit einem Überschuß von Jodmethyl am Rückflußkühler unter wiederholtem Umschütteln, bis die Umsetzung vollständig war. Zur Entfernung des Jodnatriums wurde der Äther mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen abdestilliert. Der Methylester hinterblieb als ein dünnflüssiges gelbes Öl. Das Öl wurde im Säbelkölbchen über freier Flamme erhitzt. Die entweichenden Gase (MeSH und COS) wurden an einer aufgesetzten Glasspitze verbrannt, die Größe der Flamme gab zu gleicher Zeit den Gang der Zersetzung an. Nach einiger Zeit destilliert Bornylen über. Bei der Verarbeitung von ganz reinem Xanthogenat zum Ester zersetzt sich dieser unter Bildung von rein weißem Bornylen, welches in der Vorlage sofort fest wird. Die Destillation wurde wiederholt, bis sich kein Gas mehr abspaltete, und zum Schluß über Natrium destilliert. Sdp. 145,6°—146° bei 750 mm. Schmp. 113°—114°.

Die Drehung war links, aber nicht konstant. Sie schwankte bei den beiden ersten Darstellungen zwischen $[\alpha]_D^{23} = -19{,}58°$, $c = 6{,}130$, und $[\alpha]_D^{22} = -16{,}98°$, $c = 10{,}395$.

Nach einer nochmaligen Destillation über Natrium wurden folgende Konstanten für zwei verschiedene Proben gefunden:

Schmp. 113°—114° $[\alpha]_D^{20} = -18{,}45$. $c = 4{,}771$.
Schmp. 115°—115° $[\alpha]_D^{25} = -18{,}41$. $c = 4{,}345$.

Die optischen Bestimmungen wurden im ein-dm-Rohr in Benzollösung ausgeführt.

Oxydation des Bornylens zu Camphersäure. Das so gewonnene l-Bornylen (2 g) wurde in Benzol gelöst mit 700 ccm einer 1prozent. Permanganatlösung 20 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Das überschüssige Permanganat wurde mit schwefliger Säure zerstört, das Filtrat und die

Waschwässer nach dem Eindampfen angesäuert und der Niederschlag mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb beim Auskochen des Rückstandes mit Chloroform Camphersäure zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 188° schmolz und sich als reine d-Camphersäure erwies.

Reines l-Bornylen wurde bereits früher von Bredt und seinen Mitarbeitern durch Zersetzung der Natriumsalze der β-Bromdihydrobornylencarbonsäure und der β-Joddihydrobornylencarbonsäure[1]) erhalten. Es wurden folgende Konstanten gefunden: Schmp. 113°, Sdp. 146° bei 745,5 mm, $[\alpha]_D^{18} = -21{,}69°$, $c = 10{,}45$ in Toluollösung, $[\alpha]_D^{19} = -23{,}94°$, $c = 8{,}23$ in Benzollösung.

Neuerdings haben Tschugaeff und Budrick[2]) d-Bornylen aus dem l-Xanthogensäuremethylester des l-Borneols durch Erhitzen auf 176°—177° dargestellt. Dieses d-Bornylen, welches bei der Oxydation l-Camphersäure gab, hatte den Sdp. 146,5° bei 750 mm und zeigte den Schmp. 109°—109,5°, sowie $\alpha_D = -19{,}29°$, C = 12,75 in Toluollösung.

---

[1]) Ann. Chem. 366, 52 (1909); dies. Journ. 84, 782 (1911).
[2]) Ann. Chem. 388, 288 (1912).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

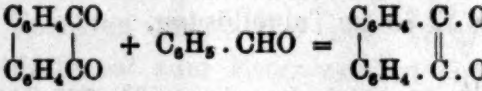
Über die Einwirkung von Benzolkohlenwasserstoffen auf Phenanthrenchinon im Sonnenlicht;

von

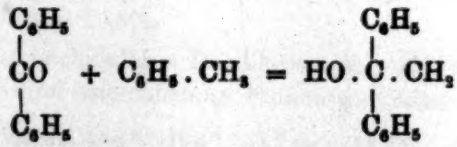
Alfred Benrath und **Alexander von Meyer.**

Einleitung.

Bei seinen Untersuchungen über die Anlagerung von Aldehyden an Chinone im Sonnenlicht fand Klinger[1]), daß Benzochinon im Kern substituierte Hydrochinone, Phenanthrenchinon dagegen Monoester des Phenanthrenhydrochinons liefern, z. B.:



Aber nicht nur die als reaktionsfähig bekannten Aldehyde, sondern auch die chemisch so indifferenten gesättigten Kohlenwasserstoffe vermögen sich im Lichte an Ketone anzulagern; so z. B. entsteht aus Benzophenon und Toluol das Diphenylbenzylcarbinol[2]):



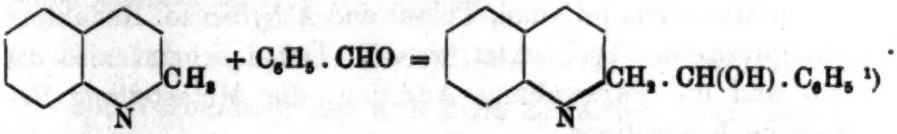
Analog reagieren Äthylbenzol, p-Xylol und Derivate dieser Kohlenwasserstoffe. Es scheint hier eine allgemeine Reaktion vorzuliegen, die darin besteht, daß Substanzen, die eine CH_2-Gruppe enthalten, sich an Aldehyde und Ketone anlagern.

---

[1]) Ber. 24, 1340 (1891); 31, 1214 (1898); Ann. Chem. 249, 137 (1888); 382, 211 (1911).

[2]) Paternò u. Chieffi, Gazz. chim. 39 (II), 415 (1909); Chem. Centr. 1910, I, S. 333; Ciamician u. Silber, Ber. 43, 1536 (1910).

Chinaldin z. B. tritt mit Benzaldehyd in analoger Weise zu Phenyloxyäthylchinolin zusammen:



Gleichzeitig mit der Anlagerung geht häufig in noch höherem Maße eine Reduktion von statten, indem das Keton unter Bildung des entsprechenden Pinakons reduziert, während die andere Reaktionskomponente wahrscheinlich zu einer wasserstoffärmeren dimeren Verbindung oxydiert wird[2]):

$$2\,(C_6H_5)_2CO + 2\,C_6H_5 . CH_3 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2 . C . OH \\ | \\ (C_6H_5)_2 . C . OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2 . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . C_6H_5\end{matrix}.$$

Eine der Pinakonbildung analoge Reaktion liefert das Benzochinon mit einigen Alkoholen. Dabei schreitet die Reduktion nicht immer bis zum Hydrochinon fort, sondern bleibt häufig bei der Chinhydronbildung stehen:

$$2\,C_6H_4O_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_4O_2 . C_6H_6O_2 + C_3H_6O_3 .$$

Klinger[3]) beobachtete schon im Jahre 1888 bei seinen Arbeiten über das Phenanthrenchinon, daß dieses nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit Benzolkohlenwasserstoffen, wie Äthylbenzol u. a., reagiert. Diese Reaktion wurde nun in vorliegender Arbeit weiter untersucht, und es wurde gefunden, daß sich in manchen Fällen die Reaktionskomponenten aneinander lagern und wahrscheinlich Äther des Phenanthrenhydrochinons bilden:

$$\begin{matrix}C_6H_4 . CO \\ | \\ C_6H_4 . CO\end{matrix} + C_6H_4(CH_3)_2 = \begin{matrix}C_6H_4 . C . O . H_2C . C_6H_4 \\ \| \\ C_6H_4 . C . OH\end{matrix},$$

während manchmal das Phenanthrenchinon reduziert wird zum Phenanthrenchinhydron:

$$2\,C_{14}H_8O_2 + 2\,C_6H_4(CH_3)_2 = C_{28}H_{18}O_4 + \begin{matrix}CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ | \\ CH_2 . C_6H_4 . CH_3\end{matrix},$$

analog den oben angeführten Gleichungen.

[1]) Benrath, dies. Journ. [2] 73, 383 (1906).

[2]) Paternò u. Chieffi, a. a. O.

[3]) Klinger, Ann. Chem. 249, 137 (1888); Ber. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde 1888, S. 31; Roerdansz, Dissert. Königsberg 1901; Ann. Chem. 382, 212 (1911).

Addition wurde bei folgenden Substanzen beobachtet: o- und p-Xylol, Pseudocumol und Chinaldin, während bei m-Xylol, Mesitylen, p-Cymol, Toluol und Äthylbenzol Reduktion als Hauptreaktion beobachtet wurde. Dabei scheint also die Ortho- und die Parastellung Addition, die Metastellung Reduktion zu begünstigen.

Experimenteller Teil.

Phenanthrenchinon und o-Xylol.

Ende Februar wurden in einem großen Reagenzrohr 5 g Phenanthrenchinon und 10 g o-Xylol dem Sonnenlichte ausgesetzt; Ende April hatte sich die Röhre mit dunkelroten und hellrosafarbenen Krystallen bedeckt, die fest an den Wänden hafteten. Die Röhre wurde ca. 4 Monate lang insoliert. Nach dem Öffnen der Röhre wurde der Inhalt mit einem Glasstabe zerdrückt und dann abgesaugt. Es hinterblieben schmutzig rosafarbene Krystalle, das Filtat war tief burgunderrot. Durch wiederholtes Waschen mit Ligroin und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin erhielten wir rein hellgelbe Krystalle, die bei 148°—149° zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 6 g = 80% der Theorie. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Eisessig, heißem Essigsäureanhydrid und Ligroin. Zur Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

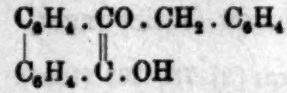
0,2286 g gaben 0,7052 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$.	Ber.	C	84,04	H	5,77 %
	Gef.	H	84,12	H	5,70 „.

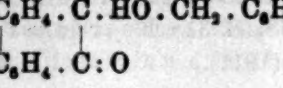
Die Analyse deutet also auf eine Additionsverbindung von 1 Mol. o-Xylol an 1 Mol. Phenanthrenchinon:

$$C_{14}H_8O_2 + C_8H_{10} = C_{22}H_{18}O_2.$$

Dieses Additionsprodukt verhält sich nun manchmal wie ein Äther des Phenanthrenhydrochinons:



manchmal wieder so, als ob eine CO-Gruppe noch frei wäre:



Über dieses wechselnde Verhalten geben folgende Versuche Aufschluß.

1. Einwirkung von alkoholischem Natriumhydroxyd.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen rasch auf. Die Lösung ist schmutzig grün gefärbt, grüne Flocken scheiden sich aus ihr ab. — Beim Schütteln an der Luft entfärbt sich die Lösung und die Flocken werden gelbrot. Sie bestehen aus Phenanthrenchinon, durch Oxydation des zuerst gebildeten Hydrochinons entstanden; die Lösung riecht xylolartig.

2. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid.

Schmilzt man das Additionsprodukt mit äquimolekularen Mengen von Benzoesäureanhydrid zusammen und hält die Schmelze kurze Zeit im Sieden, so erhält man nach dem Erkalten und Auswaschen mit heißem Alkohol einen Stoff, der aus Benzol in rein weißen, flachen Krystallnadeln vom F. P. 216°—217° krystallisiert. Die Analysenzahlen führen zum Phenanthrenhydrochinondibenzoat.

0,1986 g gaben 0,5848 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_4$.	Ber.	C	80,35	H	4,43 %
	Gef.	H	80,32	H	4,44 „ .

Es entsteht also das Phenanthrenhydrochinondibenzoat, und nicht das Monobenzoat des Additionsproduktes, das man hätte erwarten sollen.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß auch Klinger und Roerdansz[1]) bei dem Zusammenschmelzen von Benzoesäureanhydrid mit Monosalicylphenanthrenhydrochinon das Dibenzoylphenanthrenhydrochinon (F. P. 216°—217°) erhielten, das sie aber infolge eines bei der Analysenberechnung begangenen Fehlers nicht richtig deuteten.

Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Additionsprodukt. Nur bei höherer Temperatur (175°) im Bombenrohr wirkt Essigsäureanhydrid ein. Es entstand dabei ein schwarzgrünes Harz, das in Äther und Alkohol mit grüner Farbe löslich war, aus dem aber kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

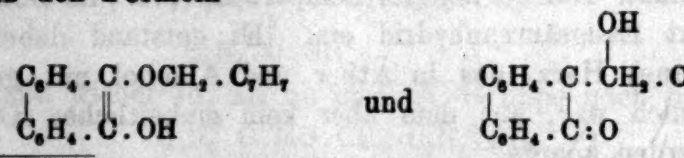
[1]) Ann. Chem. 382, 216 (1911).

3. Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig.

Bromwasserstoff in Eisessig wirkt derartig auf das Additionsprodukt ein, daß eine flüchtige Bromverbindung und Hydrochinon entsteht. 0,2 g Additionsprodukt wurden mit 5 ccm HBr in Eisessig im Bombenrohr auf 100° 10 Minuten lang erhitzt. Der Röhreninhalt war violettblau; nach Zusatz von Wasser und Natriumbicarbonatlösung wurde Wasserdampf durchgeblasen. Es gingen zu Tränen reizende Dämpfe über, die den charakteristischen Geruch der Halogenalphyle besaßen. Das Destillat wurde mit alkoholischem Kali gekocht, angesäuert, und das Brom mit salpetersaurem Silber nachgewiesen. Der Kolbeninhalt war während der Destillation braun, nach dem Erkalten grün. Diese Färbungen sind charakteristisch für das Phenanthrenhydrochinon.[1]) Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Additionsprodukt entstehen demnach wahrscheinlich Xylylbromid und Phenanthrenhydrochinon; diese Zersetzung kann man ebenso wie die beiden anderen als Beweis für die Hydrochinonätherformel ansehen.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,5 g Additionsprodukt wurden in 30 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit wenigen Tropfen Phenylhydrazin, gelöst in 50 prozent. Eisessig, versetzt und gelinde erwärmt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen schieden sich rote Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 203°—204° aufwiesen, und in Benzol und Äther sehr leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich, in verdünntem Eisessig und Wasser fast unlöslich waren. Leider gelang es nicht, dieses Hydrazon einwandfrei zu identifizieren. Jedenfalls deutet seine Entstehung darauf hin, daß das Additionsprodukt nicht nur in der Enol-, sondern auch in der Ketoform reagieren kann, gemäß den Formeln



[1]) Graebe u. Aubin, Ann. Chem. 247, 268 (1888); Graebe, das. 167, 148 (1873).

Phenanthrenchinon und m-Xylol.

5 g Phenanthrenchinon und 11 ccm m-Xylol wurden in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach 2 Tagen hatten sich schwarze Krystallnadeln gebildet. Die Röhre wurde $6^1/_2$ Monate lang belichtet. Das Phenanthrenchinon war nun in Lösung gegangen, und in der tief burgunderroten Lösung schwammen schwarze Krystallklümpchen. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Ligroin gewaschen; im Filtrat schieden sich auf Zusatz von Ligroin Schmieren ab. Schmieren und Filtrate wurden nicht weiter untersucht. Die Krystalle wurden nach dem Waschen mit Ligroin braun-lila und hatten den Schmelzpunkt 163°—169°. Mit Natronlauge gaben sie sofort die für das Phenanthrenchinhydron charakteristische Grünfärbung, und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolzen sie bei 167°—169°. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Diacetylphenanthrenhydrochinon nach Graebe[1]) dargestellt. 0,05 g Phenanthrenchinhydron wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang im Bombenrohr auf 143°—147° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge gelber Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol rein weiß wurden und den F. P. 202° hatten.

Bei der Besonnung von Phenanthrenchinon und m-Xylol ist demnach das Phenanthrenchinon zum Chinhydron reduziert worden. Das Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffs konnte weder in diesem noch in ähnlichen Fällen nachgewiesen werden.

Phenanthrenchinon und p-Xylol.

Von Mitte Juli bis Anfang Dezember wurden 5 g Phenanthrenchinon und 11 ccm p-Xylol in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr belichtet. Der Röhreninhalt bestand nun aus einem Krystallbrei, aus dem nach dem Waschen mit Ligroin 5,4 g gelbe Krystallnadeln gewonnen wurden, die, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 129°—130° schmolzen. Sie lösten sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol. Zur Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

---

[1]) Graebe, Ann. Chem. 167, 149 (1873).

0,1777 g gaben 0,5466 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$.	Ber.	C 84,04	H 5,77 %
	Gef.	C 83,91	H 5,72 „ .

Demnach liegt eine Addition von 1 Mol. Phenanthrenchinon an 1 Mol. p-Xylol vor.

Phenanthrenchinon und Pseudocumol.

Mitte Juli wurde ein zugeschmolzenes Bombenrohr mit 13,5 g Phenanthrenchinon und 50 g Pseudocumol dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach einer Woche war fast alles Phenanthrenchinon in Lösung gegangen. Nach einer weiteren Woche schieden sich hellgelbe Krystalle aus der tief burgunderroten Lösung ab. Die Röhre wurde 4 Monate lang insoliert. Die Röhrenwand war nun bedeckt mit hellgelben, fest haftenden Krystallen. Die Krystalle (5,1 g) wurden abgekratzt und mit einem Glasstabe zerdrückt, abfiltriert und mehrmals mit Ligroin gewaschen. Beim Waschen mit Ligroin schied sich im Filtrat noch eine rote Schmiere ab (0,2 g), die aber nicht weiter untersucht wurde. Aus Ligroin und Alkohol ließen sich die Krystalle sehr schön umkrystallisieren. Es fielen schwach gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus, die bei 148° zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmolzen. In Benzol und Eisessig sind die Krystalle leicht löslich. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1497 g gaben 0,4632 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_2$.	Ber.	C 84,11	H 6,14 %
	Gef.	C 84,37	H 6,13 „ .

Die Analyse stimmt demnach auf das Additionsprodukt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4C.O.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3 \\ \quad\quad\quad\

braungelb marmoriert aus; sie wurde der Länge nach zerschnitten und da zeigte sich, daß das Innere der Röhre mit gelben Warzen bedeckt war, die sorgfältig mit einem Spatel abpräpariert wurden. Nach dem Absaugen wurden sie fast weiß. In Alkohol schwer, in Ligroin leicht löslich (0,16 g). Aus Ligroin krystallisierten sie in mikroskopischen Tafeln vom F. P. 126°—128°. Sie bestanden augenscheinlich aus dem Additionsprodukt von Phenanthrenchinon und Mesitylen, was sich aber nicht weiter beweisen ließ, da die Substanzmenge zur Analyse nicht ausreichte.

Der vorhin erwähnte schwarze Körper wurde abgesaugt und mit Ligroin gewaschen; dabei schied sich im Filtrat eine Schmiere (0,28 g) ab. Der schwarze Körper (4,24 g) wurde aus Benzol umkrystallisiert und lieferte braunlila gefärbte Nadeln vom F. P. 167°—169°, die ihren Eigenschaften und der Analyse nach aus Phenanthrenchinhydron bestanden.

0,2004 g gaben 0,5888 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_4$.	Ber.	C	80,35	H	4,34 %
	Gef.	C	80,44	H	4,62 „ .

Das Filtrat von der vorhin erwähnten Schmiere wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen dabei über Ligroin, Mesitylen (K. P. 163°—164°) und es hinterblieb eine dunkelrote Schmiere, die im Vakuumexsiccator zu einem brüchigen Harze erstarrte (2,5 g). Das Harz war sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Eisessig, Äther, Aceton und fiel aber aus allen diesen Lösungsmitteln wieder schmierig aus. Schließlich wurde das Harz einer Vakuumdestillation unterworfen, die aber auch keine krystallisierende Substanz lieferte. Das Oxydationsprodukt — das Bis-Mesitylyl — das nach folgender Gleichung entstanden sein sollte:

$$2\,C_{14}H_8O_2 + 2\,C_9H_{12} = C_{28}H_{18}O_4 + C_{18}H_{22},$$

konnte also auch hier nicht nachgewiesen werden.

Phenanthrenchinon und p-Cymol.

Mitte Juli wurden in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr 5 g Phenanthrenchinon und 10 g p-Cymol dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach ein paar Tagen hatten sich schwarze Krystallnadeln gebildet. Die Röhre wurde $6^1/_2$ Monate lang be-

lichtet; der Röhreninhalt war nun vollkommen mit den schwarzen Krystallen angefüllt, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen wurden (4,4 g). Sie erwiesen sich als Phenanthrenchinhydron.

Phenanthrenchinon und Chinaldin.

Anfang Juli wurde ein zugeschmolzenes Bombenrohr mit 9,1 g Phenanthrenchinon und 50 g Chinaldin dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach ein paar Tagen ließ sich der Röhreninhalt kaum noch umschütteln, und es hatten sich weiße Krystalle gebildet. Die Röhre wurde $^1/_2$ Jahr lang insoliert. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Dabei schied sich aus dem dunkelroten Filtrat noch eine bedeutende Menge weißer Krystalle ab; mit den direkt ausgeschiedenen vereinigt wogen sie 14,3 g, was 94% der Theorie (berechnet auf das Additionsprodukt $C_{24}H_{17}O_2N$) ausmacht. Die Krystalle lösen sich leicht in Benzol, Eisessig, Pyridin, weniger leicht in Alkohol, Ligroin, sehr schwer in Äther. Aus Ligroin krystallisiert die Verbindung in feinen verfilzten Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet.

I. 0,1474 g gaben 0,4460 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.
0,1752 g gaben 6,0 ccm N bei 12° und 766 mm.

II. 0,1426 g gaben 0,4304 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,3044 g gaben 10,2 ccm N bei 12,5° und 773 mm.

$C_{24}H_{17}O_2N$.	Ber.	C	82,05	H	4,84	N 3,99 %
	Gef. I.	C	82,33	H	4,91	N 4,09 „
	II.	C	82,49	H	4,87	N 4,02 „ .

0,8 g der Verbindung wurden im Porzellantiegel geschmolzen, dabei traten Dämpfe und Geruch von Chinaldin auf. Die Schmelze war nach dem Erkalten rotbraun, vermischt mit gelben Stückchen; sie wurde nun mit verdünnter Salzsäure verrieben, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand war nun rein gelb, zeigte, aus Eisessig umkrystallisiert, den F.P. 205°, sowie alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons und wog 0,45 g, was 96% der zu er-

wartenden Menge entspricht, wenn die Additionsverbindung sich quantitativ in ihre Komponenten spaltet.

$$C_{24}H_{17}O_2N = C_{14}H_8O_2 + C_{10}H_9N.$$

Salze des Additionsproduktes.

Beim Hinzufügen von starker Salzsäure (1:1) zum Additionsprodukt entsteht das Chlorhydrat in öliger Form, das beim Reiben mit einem Glasstabe bald weiß krystallinisch erstarrt. In kaltem Wasser ist dasselbe sehr schwer löslich, leichter in heißem.

Eine heiße Lösung des Chlorhydrates wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich kleine gelbrote Nadeln ab; sie wurden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schmolzen bei 188°—189° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

I. 0,4772 g gaben 0,0770 g Pt.
II. 0,4407 g gaben 0,0726 g Pt.

$(C_{24}H_{18}O_2N)_2PtCl_6$.	Ber.		Pt	17,54 %
	Gef.	I.	Pt	16,39 „
		II.	Pt	16,47 „ .

Das Sulfat ist weiß, in Wasser leicht löslich, das Nitrat weiß, in Wasser schwer löslich, das Chromat und Bichromat sind gelb gefärbte, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Stoffe.

Benzoylierungsversuche.

Die Methoden von Schotten-Baumann und von Skraup führten zu keinem Resultat, entweder fand keine Einwirkung statt oder die Reaktionskomponenten verschmierten vollkommen, und es ließen sich keine analysenreinen Substanzen herausarbeiten. Dagegen gelangte man leicht zu einem krystallisierten Körper, wenn man überschüssiges Benzoylchlorid kurze Zeit unter Erwärmen auf das Additionsprodukt einwirken ließ. 3 g Additionsprodukt wurden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Benzoylchlorid 15 Minuten lang erhitzt; die Lösung färbt sich rot, es tritt keine Salzsäuregasentwicklung auf, und beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden; dabei scheidet sich im Filtrat noch eine kleine Menge der gelben Verbindung

aus. Die Krystalle (2,44 g) wurden mit Benzol ausgekocht — rein gelb, F. P. 174°. Sie sind unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton. In letzteren Lösungsmitteln sind die Krystalle unter teilweiser Zersetzung löslich und lassen sich nicht umkrystallisieren. Läßt man das Benzoylchlorid längere Zeit einwirken, so scheidet sich Phenanthrenchinon ab.

Zur Analyse wurden die Krystalle im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd und bei 100° zersetzen sie sich.

I. 0,1816 g gaben 0,4878 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.
0,3419 g gaben 11,7 ccm N bei 21,5° und 759 mm.
0,2600 g gaben 0,1076 g AgCl.

II. 0,2935 g gaben 10,45 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,1505 g gaben 0,0608 g AgCl.

$C_{65}H_{50}O_5N_3Cl_3$.	Ber.	C 73,65	H 4,72	N 3,97	Cl 10,05 %
	Gef. I.	C 73,27	H 4,62	N 3,96	Cl 10,02 „
	II.	—	—	N 3,98	Cl 9,99 „ .

Diese Formel, auf welche die Analysen gut stimmen, wird durch folgenden Versuch gestützt: Geringe Mengen der gelben Krystalle wurden mit verdünnter Sodalösung geschüttelt; die gelben Krystalle wurden allmählich weiß. Sie wurden nun abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert — reinweiße verfilzte Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen; dabei treten Chinaldindämpfe auf. Beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung ist demnach das Additionsprodukt $C_{24}H_{17}O_2N$ zurückgebildet worden. Das Filtrat enthielt Chlorid in beträchtlicher Menge und roch nach Chinaldin. Ein Teil des Filtrats wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten eine kleine Substanzmenge hinterblieb, die intensiv nach Benzoesäureäthylester roch. — Die gelben Krystalle spalten sich also in das Additionsprodukt $C_{24}H_{17}O_2N$, Chinaldin, Salz- und Benzoesäure.

Diesem Spaltungsversuche könnte wohl die Formel des salzsauren Benzoylchinaldylphenanthrenhydrochinons genügen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4CO.CH_2.C_9H_6N.HCl \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4COOC.C_6H_5 \end{array}$$

Auf diese Formel aber stimmen die Analysenzahlen gar nicht:

C 75,66, H 4,53, O 9,76, N 2,84, Cl 7,21.

Nimmt man aber an, daß sich Benzoylchlorid an das Additionsprodukt anlagert, und ebenso an das Chinaldin, das bei höherer Temperatur von der Additionsverbindung abgespalten wird, und nimmt man weiter an, daß 1 Mol. der ersten Additionsverbindung mit 2 Mol. der zweiten die gelbe krystallinische Verbindung gibt, dann kommt man zu folgender Reaktionsgleichung:

$$3C_{14}H_8O_2.C_{10}H_9N + 3C_6H_5COCl = 2C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2.3[C_{10}H_9N.C_6H_5COCl].$$

Läßt man das Benzoylchlorid zu lange einwirken, dann wird auch diese Additionsverbindung gespalten:

$$C_{14}H_8O_2.C_{10}H_9N + C_6H_5COCl = C_{14}H_8O_2 + C_{10}H_9N.C_6H_5COCl,$$

und man erhält Phenanthrenchinon, während das Chinaldin sich in dem Benzoylchlorid auflöst.

Einen vollgültigen Beweis für die Richtigkeit der Formel $C_{65}H_{50}O_5N_3Cl_3$ konnten wir deshalb nicht liefern, weil die Verbindung in keinem Lösungsmittel unzersetzt löslich ist, eine Molekulargewichtsbestimmung also nicht ausgeführt werden kann. Deshalb muß die Formel ein Provisorium bleiben, obwohl sie die Versuche anscheinend restlos erklärt.

Acetylchlorid verhält sich ähnlich wie Benzoylchlorid. Die beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 95° entstehende Additionsverbindung krystallisiert in langen Nadeln. Die Untersuchungen über ihre Konstitution führten aber zu keinem Resultat.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin wirkt derartig auf das Additionsprodukt ein, daß sich unter Herausdrängen des Chinaldinrestes das Monophenylhydrazon des Phenanthrenchinons bildet. 0,3 g wurden kalt in Eisessig gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt. Die Farbe der Lösung schlug dabei in Rot um, und die Lösung erwärmte sich merklich. Nach einiger Zeit schieden sich goldglänzende rote Krystallnadeln ab (0,21 g), die nach

dem Umkrystallisieren aus Alkohol den F. P. 162°—164° hatten. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine violette Färbung, auf Zusatz von Wasser schied sich die Verbindung wieder unverändert aus. Zur Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1744 g gaben 0,5136 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.

$C_{20}H_{14}ON_2$.	Ber.	C	80,50	H	4,73 %
	Gef.	C	80,34	H	4,89 „ .

Zur weiteren Identifizierung wurde nach Zinckes Vorschrift[1]) das Phenanthrenchinonmonophenylhydrazon vom F. P. 162°—163° dargestellt. Durch die Mischprobe ergab sich, daß beide Körper identisch sind.

Phenanthrenchinon und Toluol.

Ende Juli wurde ein weites Reagenzrohr mit 5 g Phenanthrenchinon und 10,5 ccm Toluol dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach einigen Tagen färbte sich das Phenanthrenchinon schwarz, und das Toluol nahm eine dunkelrote Färbung an. Die Röhre wurde $^1/_2$ Jahr lang insoliert. Der schwarze Körper wurde abfiltriert und mit Ligroin gewaschen. Er erwies sich als Phenanthrenchinhydron. Aus Ligroin braunlila Krystallnadeln vom F. P. 167°—169°. Das Oxydationsprodukt des Toluols konnte nicht nachgewiesen werden.

Ähnlich wie Toluol verhielt sich auch Äthylbenzol. Auch Collidin wirkt auf Phenanthrenchinon ein.

Zusammenfassung.

Addition wurde beobachtet bei o-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Chinaldin.

Reduzierend wirken:

Toluol, Äthylbenzol, m-Xylol, Mesitylen, p-Cymol.

Die Ortho- und die Parastellung scheinen demnach die Addition zu begünstigen.

---

[1]) Ber. **16**, 1564 (1883).

Über einige Azoxyverbindungen und die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf sulfonierte Verbindungen;

von

Fritz Reitzenstein und **Robert Fitzgerald.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns[1]) über die Oxydation verschiedener Sulfonsäuren des Benzidins in alkalischer Lösung in Kürze berichtet und gezeigt, daß auf diesem Wege auch Diamidodiphenylmethan zu einer Azoxyverbindung oxydiert werden konnte. Wir stellten dieses Oxydationsprodukt neuerdings her, diazotierten, verkuppelten mit β-Naphtol und unterwarfen das Verkupplungsprodukt der Analyse, die die erwartete Vermutung, daß eine Azoxyverbindung vorliegt, von neuem bestätigte. Der Versuch, die Azoxyverbindung mit Eisenfeile zu reduzieren, führte lediglich wieder zum Diamidodiphenylmethan.

In gleicher Weise wurde die Benzidinsulfondisulfonsäure oxydiert und die neugewonnene Verbindung vollständig analysiert.

Bei der Oxydation der Diamidostilbendisulfonsäure[2]) war bereits die Ansicht ausgesprochen worden, daß die erhaltenen Produkte von der Wahl der Oxydationsmittel und von den Versuchsbedingungen abhängig seien und Reitzenstein[3]) berichtet, daß bei der Oxydation der erwähnten Diamidostilbendisulfonsäure mittels Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat sowie Kaliumferricyanid Produkte entstehen, die in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind, während bei Anwendung von Ferrichlorid oder Quecksilberchlorid als Oxydationsmittel die entstehenden Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure orangerote bzw. gelbe Färbungen liefern.[4])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 250 (1910).

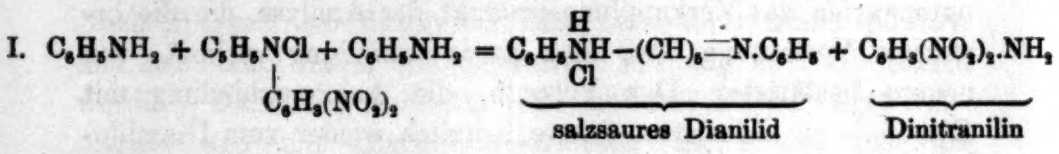
[2]) Friedländer IV, S. 1018. D.R.P. 86108.

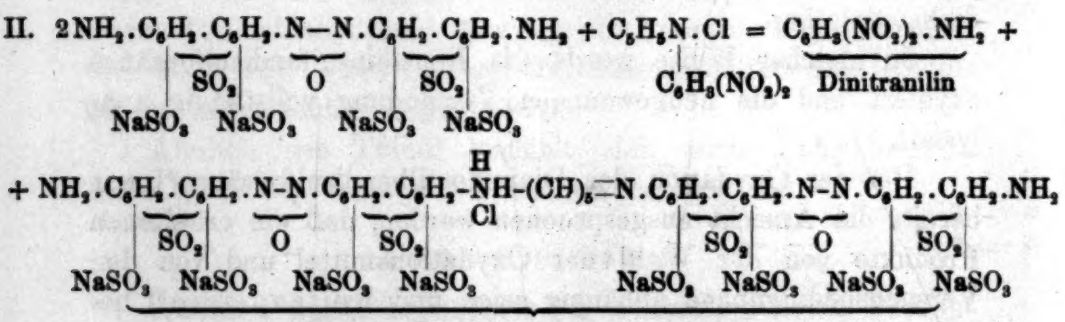
[3]) Dies. Journ. [2] 82, 267 (1910).

[4]) Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Wir bemühten uns zunächst zu ermitteln, ob die Benzidinsulfondisulfonsäure (deren Oxydationsprodukt jetzt genau untersucht war) mit verschiedenen Oxydationsmitteln, z. B. Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffsuperoxyd, das gleiche Oxydationsprodukt liefert, oder ob verschiedene Verbindungen entstehen. Es zeigte sich, daß in allen Fällen bei der Benzidinsulfondisulfonsäure[1]) der nämliche Körper entsteht, wie durch vollständige Analysen, sowie die spektroskopische Untersuchung dargetan werden konnte.

Die Anwesenheit unversehrter Amidogruppen im Molekül der erhaltenen Oxydationsverbindungen wurde durch Diazotieren und Verkupplung mit β-Naphtol, sowie durch Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd konstatiert. Außerdem konnte auch die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid guten Aufschluß geben, ob eine Amidogruppe erhalten geblieben sei, entsprechend dem einfachen Schema nach **Zincke**:





Bei der Durchführung dieser Reaktion wurde die zunächst befremdende Beobachtung gemacht, daß, obwohl eine unverkennbare Einwirkung der reagierenden Stoffe statt hatte, nicht die Spur von Dinitranilin nachgewiesen werden konnte. Bei der Verwendung eines Überschusses von Dinitrophenylpyridinchlorid ergab sich dann, daß das entstandene Reaktionsprodukt

---

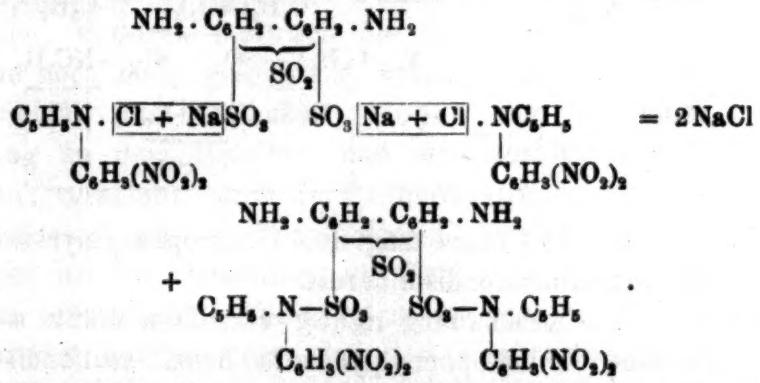
[1]) Einer verehrl. Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld sprechen wir für die gütige Überlassung von Materialien auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

weder Chlor noch Natrium enthielt und gleichfalls kein Dinitranilin aufzufinden war. Die Reaktion mußte also in einem anderen Sinne verlaufen sein.

Um Licht in diesen Vorgang zu bringen, wurde benzidinsulfondisulfonsaures Natrium selbst, das bei der Oxydation obiges Produkt liefert, der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid unterworfen, und zwar gelangten auf 2 Mol. benzidinsulfondisulfonsaures Natrium 1 Mol. Dinitrophenylpyridinchlorid zur Wirkung. Es zeigte sich, daß dieses eine Molekül nicht die Endreaktion herbeiführte. Deshalb wurden der Reihe nach 2, 3, 4 und 6 Mol. einwirken gelassen, immer mit dem nämlichen Resultat, daß kein Dinitranilin gebildet und der entstandene Körper chlorfrei war.

Die Reaktion mußte in folgendem Sinne verlaufen sein:

III.



In der Tat stimmte die Analyse vollständig auf diese Verbindung. Die Mutterlauge enthielt nur Chlornatrium.

Die Sulfonylgruppe bzw. die Sulfongruppe üben also einen schwächenden Einfluß auf die Amidogruppen aus, die nicht mehr die Kraft besitzen, mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion zu treten. Doch ist die Beeinflussung der Amidogruppen in erster Linie auf die Sulfongruppen zu schieben. Das ergibt sich aus dem gleichen Verlauf der Reaktion bei Anwendung von benzidinmono- sowie von benzidinmetadisulfonsaurem Natrium, welches letztere speziell sich von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium durch das Fehlen des Sulfonrestes unterscheidet. Bezüglich der beiden letzten Resultate könnte auf den ersten Anschein ein Widerspruch mit früheren Resultaten von Reitzenstein und Rothschild[1]) gefolgert

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 268, 269 (1907).

werden, nach welchen bei der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmetadisulfonsäure und auf Benzidinmonosulfonsäure Verbindungen gewonnen wurden, die zweifellos nach Analogie der Zinckeschen Dianilide konstituiert waren und bei deren Bildung Dinitranilin in einwandfreier Weise nachgewiesen werden konnte. Beide Reaktionen sind indessen doch verschieden. Die früheren Reaktionen wurden mit den freien Säuren selbst bei Gegenwart von Pyridin und Wasser angestellt, während wir bei unseren jetzigen Versuchen von den in Wasser gelösten Natriumsalzen ausgehen.

Die bei der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf benzidinsulfondisulfonsaures Natrium entstehende Verbindung entspricht vollkommen dem Dinitrophenylpyridinchlorid selber:

IV. $C_5H_5N(C_6H_3(NO_2)_2).Cl$;

V. $C_5H_5N(C_6H_3(NO_2)_2)-SO_3-SO_2-NC_5H_5(C_6H_3(NO_2)_2)$.

$H_2N.C_6H_2-C_6H_2.NH_2$ (SO_2)

Statt des negativen Chlors trägt das Dinitrophenylpyridin nunmehr den Benzidinsulfondisulfonrest.

Wenn diese Anschauung richtig war, dann mußte sich die neu erhaltene Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung (V) genau wie Dinitrophenylpyridinchlorid (IV) verhalten; z. B. mit aromatischen Aminen die Aufspaltung in dem von Zincke erkannten Sinne geben. Tatsächlich gibt der neue Körper mit Anilin eine Spaltung, wie sie das Dinitrophenylpyridinchlorid gibt (vgl. S. 272):

$C_5H_5N(C_6H_3(NO_2)_2).SO_3-SO_2-NC_5H_5(C_6H_3(NO_2)_2)$

$H_2N.C_6H_2-C_6H_2.NH_2$ (SO_2)

$+ 4C_6H_5NH_2 = 2C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ (Dinitranilin)

$+ 4C_6H_5NH-(CH)_5=N.C_6H_5$ (Dianilid) $+ NH_2.C_6H_2-C_6H_2.NH_2$ (SO_2; HSO_3, SO_3H)

Benzidinsulfondisulfonsäure.

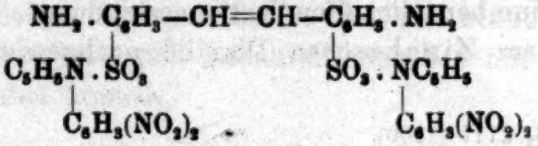
Das Dianilid wurde in Form seines salzsauren Salzes mit dem von Zincke beschriebenen durch seinen Schmelzpunkt, sowie durch sein spektroskopisches Verhalten identifiziert. Dinitranilin wurde durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen und die freie Benzidinsulfondisulfonsäure wurde der alkalischen Oxydation mit Ferricyankalium unterworfen und in den charakteristischen Azoxyfarbstoff übergeführt.

W. König fand bereits bei seiner Bromcyanreaktion, daß die Farbstoffbildung immer dann beeinflußt wurde, wenn der basische Charakter des zur Kondensation verwendeten Amins durch Säuregruppen allzusehr beeinträchtigt wurde.

Auf Veranlassung W. Königs hat dann Fritz Lohse[1]) die Wirkung des Sulfonoxyls in primären aromatischen Aminen für sich, sowie in einzelnen Fällen im Verein mit Hydroxylgruppen, wodurch natürlich die basischen Eigenschaften der Amine noch mehr geschwächt werden mußten, auf ihre Farbstoffbildung hin untersucht. Lohse kam bei seiner Untersuchung zu dem Resultat, daß eine ausbleibende Farbstoffbildung, veranlaßt durch die Sulfonoxylgruppe für sich oder in Gemeinschaft mit Hydroxylgruppen, insofern die Sulfonoxylgruppen bei der Darstellung des Farbstoffs neutralisiert waren, in den untersuchten Fällen nicht beobachtet werden konnte. Höchstens ließ besonders bei den Naphtoldisulfonsäuren die Ausbeute, die im übrigen sonst vorzüglich ist, etwas zu wünschen übrig.

Die sulfonierten Benzidinverbindungen zeigen somit ein ganz eigenartiges Verhalten in derselben Richtung.

Wie das Dinitrophenylpyridinchlorid übrigens auf die sulfonierte Benzidinverbindung, wirkt es auch auf diamidostilbendisulfonsaures Natrium, indem auch hier ein chlor- und natriumfreies Produkt entsteht, dessen freie Amidogruppen mittels Dimethylaminobenzaldehyd nachweisbar sind:

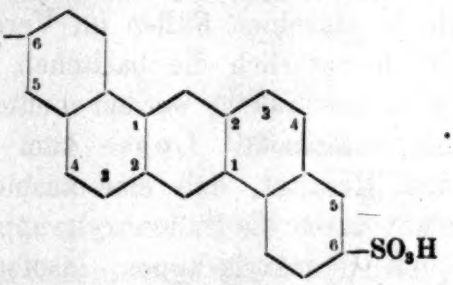
VI.


[1]) Dissertation, Dresden 1906.

Mit demselben Erfolg gelangte Dinitrophenylpyridinchlorid auch auf die Azoxyverbindung der Diamidostilbendisulfonsäure zur Wirkung.

Es war von Interesse, die Oxydation mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung auch bei einer Naphtylaminsulfonsäure zu studieren und dann bei dem entstandenen Oxydationsprodukt die Reaktion mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu versuchen. Zu diesem Zweck oxydierten wir die Lösung von 2-naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Das Endprodukt war jedoch keine Azoxyverbindung, sondern ein Azin, das sich identisch mit einem von W. Meigen und W. Normann[1]) durch Oxydation derselben Verbindung mit Natriumhypochlorit erhaltenen Körper erwies.

VII.



Da die genannten Forscher diese mit Natriumhypochlorit erzeugte Verbindung nicht analysierten, unterwarfen wir unser durch Ferricyankalium gewonnenes Produkt der Analyse, welche die Formel bestätigte.

Die spektroskopische Untersuchung der vier aus Benzidinsulfondisulfonsäure mit Bleisuperoxyd, Ferricyankalium, Ammoniumpersulfat und Wasserstoffsuperoxyd dargestellten Produkte ergänzte den Beweis, daß ein und derselbe Körper entstanden war.

Form und Lage der Absorptionsstreifen stimmten sehr gut überein. Ebenso scharf konnte mit Hilfe des Spektroskops die Identität des Aufspaltungsproduktes der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung (V) durch Anilin mit dem Zinckeschen Dianilid nachgewiesen werden

[1]) Ber. 33, 2717 (1900).

Experimenteller Teil.

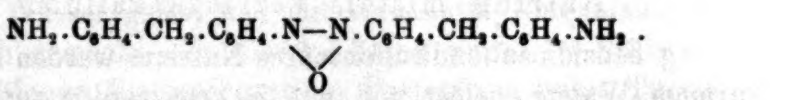
Oxydation von p-p'-Diamidodiphenylmethan.

Die Oxydation wurde in folgender Weise bewerkstelligt: 3,96 g Diamidodiphenylmethan wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit Kalilauge gerade alkalisch gemacht und eine Lösung von 3,36 g Ätzkali in 7 ccm Wasser hinzugefügt. Der Diamidokörper blieb nunmehr in sehr fein verteiltem Zustande. Zu dieser Suspension wurde eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium in dünnem Strahl unter gutem Umrühren zufließen lassen. Sofort fiel ein orangegelber Körper nieder, der allmählich etwas dunkler wurde und schließlich ein gelbbraunes Aussehen besaß. Die Reaktion fand bei Zimmertemperatur (ca. 18°) statt. Nach dem Filtrieren wurde die Fällung so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine Spur von Ferri- oder Ferrocyankalium nachweisbar war. Das auf Ton getrocknete Produkt zeigte den Schmp. 74°—75° (Ausbeute 3,7 g).

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist die Verbindung löslich. Wolle und Seide werden fleischrot gefärbt.

0,1322 g gaben 16,4 ccm N bei 23° und 747 mm.
0,3098 g gaben 0,8720 g CO_2 und 0,1654 g H_2O.

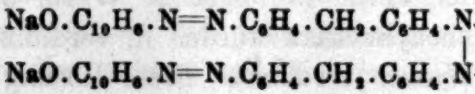
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4O$:		Gefunden:
C	76,47	76,74 %
H	5,88	5,97 „
N	13,72	13,73 „ .



Die Azoxyverbindung wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert. Das β-Naphtol wurde in alkalischer Lösung zu dem diazotierten Körper zufließen lassen. Sofort fiel ein schönes, tiefrotes Produkt nieder, das nach gutem Auswaschen mit Wasser rein erhalten werden konnte.

0,2062 g gaben 20,2 ccm N bei 23° und 753 mm.
0,2678 g gaben 0,7120 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
0,2010 g gaben 0,0390 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{46}H_{32}N_8O_3Na_2$:		Gefunden:
C	72,44	72,50 %
H	4,2	4,07 „
N	11,0	11,1 „
Na	6,0	6,26 „ .



Die fein zerriebene Azoxyverbindung des Diamidodiphenylmethans wurde mit der vierfachen Menge Eisenfeile in einer kleinen Retorte destilliert. Während der Operation war Ammoniak deutlich zu riechen. Das Destillat war eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, die zum Teil zu einem weißen, krystallinischen Körper erstarrte. Die unveränderte Flüssigkeit bestand aus Anilin. Der feste Körper wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak in der Kälte gefällt. Diese Prozedur wurde unter Zuhilfenahme von Tierkohle mehrmals wiederholt und der Körper auf diese Weise rein erhalten. Schließlich wurde er aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und bestand nun aus glänzenden, weißen, farblosen Blättchen. Schmelzpunkt und Analyse des Reaktionsproduktes wiesen unzweifelhaft auf Diamidodiphenylmethan.

0,2346 g gaben 0,6806 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$:		Gefunden:
C	78,8	78,53 %
H	7,07	7,25 „ .

Oxydation von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium mittels Ferricyankalium.

9 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium wurden in 40 ccm warmem Wasser gelöst und mit 20 ccm verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, zudem noch mit der Lösung von 3,36 g Ätzkali in 10 ccm Wasser versetzt und die filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium langsam unter gutem Umrühren zufließen lassen. Die Temperatur war ca. 40°. Sofort trat intensive Farbstoffbildung ein. Nach dem Erkalten wurde der Farbstoff ausgesalzen und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Getrocknet stellte er ein braunrotes Pulver vor. In heißem Wasser und in Schwefelsäure löst er sich mit tiefroter Farbe.

Aus dem vorliegenden Farbsalz wurde durch verdünnte Salzsäure die freie Sulfonsäure in Form eines gelben Körpers gewonnen, der mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol, zuletzt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen wurde. Die auf Ton gepreßte, im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid, und zur Analyse bei 45° im Vakuum getrocknete Substanz war noch nicht ganz rein. Zur weiteren Reinigung wurde das Pulver in siedendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure gefällt und die Operation sechs- oder siebenmal wiederholt, bis am Platindraht nur noch eine Spur von Natrium nachweisbar war. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen wurde nochmals analysiert.

0,2526 g gaben 14,7 ccm N bei 17° und 748 mm.
0,3042 g gaben 0,2602 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,1871 g gaben 0,3174 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$:		Gefunden:
C	34,95	34,75 %
H	2,00	2,27 „
N	6,8	6,64 „
S	23,3	23,31 „ .

(Vgl. Formel II, S. 272.)

Der Farbstoff läßt sich diazotieren und mit β-Naphtol in alkalischer Lösung verkuppeln. Wolle und Seide werden intensiv rot angefärbt.

Oxydation von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium mittels Bleisuperoxyd.

9 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium wurden in 40 ccm heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge gerade alkalisch gemacht. Zu dieser Lösung wurde bei Siedehitze die nötige Menge Bleisuperoxyd in Pastenform unter Turbinieren im Laufe einer Stunde zugegeben. Die Farbstoffbildung trat allmählich ein und am Ende der Operation war die Farbe intensiv geworden. Die noch heiße Flüssigkeit wurde durch Filtrieren von Bleioxyd getrennt und aus dem Filtrate durch verdünnte Salzsäure die freie Säure erzeugt. die durch siebenmaliges Auflösen in siedendem Wasser und Wiederfällen mit Salzsäure rein erhalten wurde. Die bis zu diesem Grade gereinigte Verbindung wurde nochmals mit Alkohol, dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,3255 g gaben 18,5 ccm N bei 19° und 747 mm.
0,3060 g gaben 0,3892 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,2381 g gaben 0,3998 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$:		Gefunden:
C	34,95	34,96 %
H	2,00	2,13 „
N	6,8	6,57 „
S	23,3	33,03 „ .

(Vgl. Formel II, S. 272.)

Der Körper löst sich in heißem Wasser und in Schwefelsäure mit denselben Nuancen, wie das mit Ferricyankalium erhaltene Produkt. In gleicher Weise wie dieses läßt er sich diazotieren und mit β-Naphtol verkuppeln. Wolle und Seide werden mit denselben Tönen angefärbt.

Oxydation von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium mittels Ammoniumpersulfat.

9 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium wurden in heißem Wasser gelöst und zu dieser Lösung diejenige von 6,84 g Ammoniumpersulfat in kaltem Wasser zufließen lassen. Hierbei trat zunächst keine Farbstoffbildung ein, es färbte sich nur die Flüssigkeit etwas dunkler. Nach Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak trat sofort Farbstoffbildung ein und ein dunkelroter Körper fiel ohne Aussalzen nieder. Nach mehrstündigem Stehen setzte sich der Niederschlag vollständig ab. Die Ausbeute war wie bei der Oxydation mit Ferricyankalium und Bleisuperoxyd fast quantitativ, das Pulver aber schöner und heller. Die Reinigung wurde wie bei den vorhergehenden Beispielen ausgeführt und bot keine besondere Schwierigkeit dar.

0,2998 g gaben 18,8 ccm N bei 19° und 748 mm.
0,2627 g gaben 0,3355 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
0,3796 g gaben 0,6462 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_{14}S_6O_{17}$:		Gefunden:
C	34,95	34,67 %
H	2,00	2,21 „
N	6,8	7,05 „
S	23,3	23,38 „ .

(Vgl. Formel II, S. 272.)

Die diazotierte und mit β-Naphtol verkuppelte Verbindung liefert auf Wolle und Seide dieselbe Tönung wie die bei An-

wendung von Ferricyankalium und Bleisuperoxyd resultierenden Farbprodukte.

Oxydation von benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium mittels Wasserstoffsuperoxyd.

18 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium wurden in 100 ccm heißem Wasser gelöst und mit 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Zur ausgefallenen, schwefelgelben Suspension gab man unter gutem Umrühren und Erwärmen 100 ccm 3 prozent. Wasserstoffsuperoxyd. Das Ganze nahm nach wenigen Minuten dunkle Farbe an. Eine Probe auf Filtrierpapier zeigte genau an, ob alle Benzidinsulfondisulfonsäure oxydiert war. Nach erneuter Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd (50 ccm), Umrühren und Erwärmen wurde die dunkelrote Flüssigkeit erkalten lassen. Der ausgefallene hellgelbe Körper wurde filtriert und dem gleichen Reinigungsverfahren unterworfen wie bei obigen Beispielen.

0,2297 g gaben 13,2 ccm N bei 18° und 751 mm.
0,3101 g gaben 0,3948 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
0,2456 g gaben 0,4206 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4S_6O_{17}$:		Gefunden:
C	34,95	34,72 %
H	2,00	1,92 „
N	6,8	6,66 „
S	23,3	23,52 „ .

(Vgl. Formel II, S. 272.)

Die Färbungen auf Wolle und Seide zeigen keinen Unterschied von den drei übrigen Ausfärbungen.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf benzidinsulfondisulfonsaures Natrium.

a) Dem ersten Versuche wurde die Zinckesche Gleichung (vgl. S. 272) zugrunde gelegt, es gelangten 2 Mol. benzidinsulfondisulfonsaures Salz auf 1 Mol. Dinitrophenylpyridinchlorid zur Wirkung. Die Bildung eines roten krystallinischen Körpers trat prompt ein, aber in geringer Menge. Das Filtrat war frei von Dinitrophenylpyridinchlorid, enthielt aber noch unverändertes benzidinsulfondisulfonsaures Natrium.

b) Beim zweiten Versuch wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß sich die beiden reagierenden Stoffe im Verhältnis 1:1 befanden. Der rote Körper bildete sich in etwas größerer Menge. Das Filtrat war frei von Dinitrophenylpyridinchlorid, enthielt aber immer noch benzidinsulfondisulfonsaures Natrium.

c) Zu 1 g-Mol. benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium in wäßriger Lösung wurden 2 g-Mol. Dinitrophenylpyridinchlorid, gleichfalls in wäßriger Lösung, gegeben. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der rote Körper niedergeschlagen, die überstehende Flüssigkeit war farblos und im Filtrat war weder benzidinsulfondisulfonsaures Natrium noch Dinitrophenylpyridinchlorid zu finden. Wurden auf 1 Mol. benzidinsulfondisulfonsaures Salz mehr als 2 Mol. Dinitrophenylpyridinchlorid angewandt, so ließ sich dasselbe im Filtrat stets nachweisen.

Zur abgekühlten wäßrigen Lösung von 9 g benzidinsulfondisulfonsaurem Natrium ließ man eine Lösung von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid in wenig Wasser zufließen. Das Ganze erstarrte rasch zu einer strohgelben Masse. Durch Verschließen des Erlenmeyerkolbens und kräftiges andauerndes Schütteln wurde dieselbe allmählich krystallinisch und rot gefärbt. Nach dreistündigem Schütteln änderte sich die Farbe des Niederschlags nicht mehr. Bei ruhigem Stehen ging die Reaktion nur langsam vor sich und bedurfte 24 Stunden zur Vollendung.

Der rote Körper wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die acetonische Lösung wurde eingedampft, der minimale Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen und die Lösung in viel kaltes Wasser eingegossen, um etwa vorhandenes Dinitranilin nachzuweisen. Die Prüfung fiel negativ aus. Der in Aceton nicht lösliche Hauptanteil wurde mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und schließlich in reinem Zustand in Form tiefroter Blättchen gewonnen. Die Verbindung war halogen- und natriumfrei. Beide ließen sich dagegen im ersten Filtrat nachweisen. In heißem Wasser ist der Körper leicht löslich.

0,2516 g gaben 28,3 ccm N bei 18° und 741 mm.
0,2462 g gaben 0,4090 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,3316 g gaben 0,2499 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}H_{24}S_3N_8O_{16}$:		Gefunden:
C	45,53	45,31 %
H	2,68	3,06 „
N	12,51	12,73 „
S	10,71	10,36 „ .

(Vgl. Formel III, S. 273.)

Aufspaltung der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung mit Anilin zum Zinckeschen Dianilid.

8,96 g der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung wurden in 200 ccm gew. Alkohol suspendiert und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von 3,72 g Anilin wurde 20 Minuten lang gekocht. Allmählich trat eine tiefrote Färbung ein; ein braungelber Niederschlag schied sich aus, der abfiltriert und einige Male mit heißem Alkohol ausgezogen wurde. Die alkoholischen Mutterlaugen schieden beim Versetzen mit verd. Salzsäure einen scharlachroten Körper aus, der aus feinen Nadeln bestand.

Der in Alkohol unlösliche, braungelb gefärbte Teil bestand aus Benzidinsulfondisulfonsäure. Er wurde in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ein Teil dieser alkalischen Lösung durch Oxydation mittels Ferricyankalium in den charakteristischen Azoxyfarbstoff übergeführt. Der zweite Teil der alkalischen Lösung schied auf Salzsäurezusatz die freie Benzidinsulfondisulfonsäure ab.

Das Filtrat von dem scharlachroten Körper wurde eingedampft. Der gelbe Rückstand löste sich teilweise in heißem Alkohol. Nach dem Auskochen wurde der unlösliche Teil abfiltriert und das alkoholische Filtrat in viel kaltes Wasser eingegossen. Es schied sich ein hellgelber Körper aus, der nach wiederholter Reinigung scharf bei 182° schmolz und somit als das erwartete Dinitranilin angesprochen werden durfte.

Der scharlachrote Körper wurde mehrmals in heißem Amylalkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es wurden auf diese Weise rotviolette Krystalle vom Schmp. 142° gewonnen. Schmelzpunkt und Eigenschaften, sowie die spektroskopische Untersuchung ließen keinen Zweifel, daß das Spaltprodukt Dianilid war.

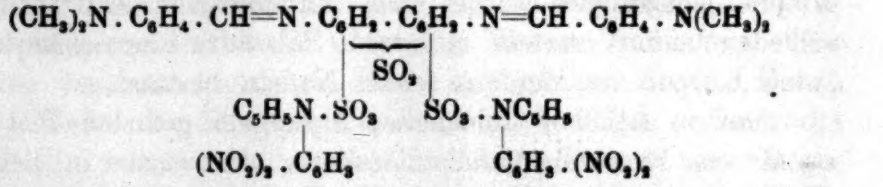
Einwirkung von Dimethylaminobenzaldehyd auf die Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung.

Mit Hilfe von Dimethylaminobenzaldehyd ließ sich bequem die Anwesenheit zweier Amidogruppen dartun.

4,48 g der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung wurden in heißem Wasser suspendiert und zu dieser Suspension die salzsaure Lösung von 1,49 g Dimethylaminobenzaldehyd langsam unter gutem Umrühren zufließen lassen. Sofort nahm das Gemisch tiefrote Färbung an und nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, nachher mit Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen.

0,2588 g gaben 26,8 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{52}H_{42}S_2N_{10}O_{16}$:	Gefunden:
N 12,09	11,98 %.



Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die Azoxyverbindung aus Benzidinsulfondisulfonsäure.

9 g benzidinsulfondisulfonsaures Natrium wurden mit 19,76 g Ferricyankalium und 3,36 g Ätzkali oxydiert. Das Produkt wurde ausgesalzen, durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis keine Spur von Ferri- und Ferrocyankalium mehr nachweisbar war.

Der Niederschlag wurde dann in heißem Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde diejenige von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid in wenig Wasser unter gutem Umrühren zugegeben. Es fiel sogleich ein cochenilleroter Körper nieder. Nach zweistündigem Stehen hatte sich der Niederschlag krystallinisch abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit war fast farblos geworden.

Die Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit Aceton behandelt. Die acetonischen Auszüge, in der bekannten Weise auf Dinitranilin geprüft, ließen keine Spur

dieser Verbindung erkennen. Der in Aceton unlösliche Teil wurde mit Alkohol ausgewaschen und dann zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das aus schönen roten Blättchen bestehende Produkt enthielt nun kein Chlor und kein Natrium mehr.

0,2018 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 751 mm.
0,2202 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
0,1840 g gaben 0,1406 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{68}H_{44}S_6N_{16}O_{33}$:		Gefunden:
C	45,23	45,1 %
H	2,00	2,54 „
N	12,42	12,66 „
S	10,64	10,5 „ .

Wolle und Seide werden von der Verbindung gelbrot angefärbt. Die unversehrten Amidogruppen wurden wiederum mit Dimethylaminobenzaldehyd nachgewiesen.

9,02 g der Azoxypyridiniumverbindung wurden in heißem Wasser gelöst und zu der Lösung eine salzsaure Lösung von 1,49 g Dimethylaminobenzaldehyd langsam zugefügt. Es trat augenblicklich Reaktion ein und nach sechsstündigem Stehen setzte sich ein fuchsinrot gefärbter Niederschlag ab. Derselbe wurde filtriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit 50 prozent. Alkohol ausgewaschen. Beim Trocknen zeigte er einen schönen metallischgrünen Glanz.

0,1850 g gaben 20 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{88}H_{82}S_6N_{18}O_{33}$:		Gefunden:
N	12,2	12,35 % .

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf diamidostilbendisulfonsaures Natrium.

4,14 g letzterer Verbindung wurden in kaltem Wasser gelöst und eine in wenig Wasser hergestellte Lösung von 5,63 g Dinitrophenylpyridinchlorid zufließen lassen. Augenblicklich fiel ein schwarzer, krystallinischer Körper nieder, der sich sehr rasch absetzte. Es wurde filtriert und mit Aceton ausgezogen, auch hier konnte kein Dinitranilin erkannt werden. In heißem Wasser ist der gebildete Körper leicht löslich.

0,2645 g gaben 30,8 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,2214 g gaben 0,4062 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
0,2091 g gaben 0,1140 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_8S_2O_{14}$:		Gefunden:
C	50,23	49,96 %
H	3,25	3,34 „
N	13,02	13,2 „
S	7,44	7,49 „ .

(Vgl. Formel VI, S. 275.)

Mit Hilfe von Dimethylaminobenzaldehyd wurden auch in dieser Verbindung die beiden intakt gebliebenen Amidogruppen zum Nachweis gebracht.

0,1518 g gaben 17,2 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{54}H_{46}N_{10}S_2O_{14}$:		Gefunden:
N	12,48	12,46 % .

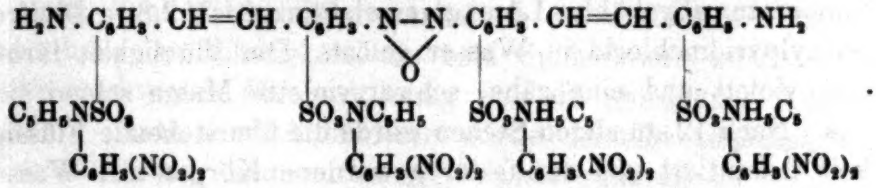
Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf den Azoxyfarbstoff der Diamidostilbendisulfonsäure ließ sich ohne Isolierung dieses Farbstoffs bewerkstelligen, da Ferricyankalium auf Dinitrophenylpyridinchlorid nicht reagiert und das bei der Oxydation selbst entstehende Ferrocyankalium damit nur eine bräunliche Lösung gibt.

8,29 g des Natriumsalzes der Diamidostilbendisulfonsäure wurden in heißem Wasser gelöst und 3,36 g Ätzkali hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium langsam in dünnem Strahl einfließen lassen. Zum suspendierten, gelbrot gefärbten Azoxykörper gab man direkt die wäßrige Lösung von 11,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid, wodurch die gelbrote in eine tiefrote Verbindung umgewandelt wurde. Nach halbstündigem Stehen konnte filtriert und mit Wasser bis zur völligen Entfernung von Ferri- und Ferrocyankalium gewaschen werden. Die Prüfung auf Dinitranilin in den acetonischen Auszügen verlief auch hier negativ. Beim Trocknen nahm der tiefrote Farbstoff mehr braunviolette Farbe an. In heißem Wasser zeigt er glatte Löslichkeit.

0,2032 g gaben 22,3 ccm N bei 21,5° und 760 mm.
0,2632 g gaben 0,4797 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,2846 g gaben 0,1459 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{72}H_{52}N_{16}O_{22}S_4$:		Gefunden:
C	49,88	49,72 %
H	3,0	3,24 „
N	12,9	12,74 „
S	7,39	7,04 „ .

Wolle wird hellgelb gefärbt, Seide in bräunlichem Ton.



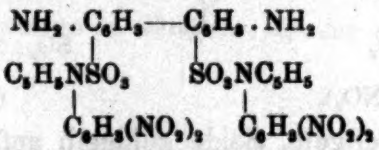
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf benzidinmetadisulfonsaures Natrium.

3,44 g Benzidinmetadisulfonsäure wurden in 50 ccm heißem Wasser suspendiert und mit 1,06 g calciniertem Natriumcarbonat versetzt. Beim Erwärmen löste sich das Ganze auf. Die neutrale, filtrierte und auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit wurde nach und nach mit der Lösung von 5,63 g Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot, aber erst nach 24 stündigem Stehen fiel ein fester Körper nieder. Derselbe wurde filtriert und durch Waschen mit Wasser von Kochsalz befreit. Die Prüfung auf Dinitranilin, nach der Behandlung mit Aceton, führte auch in diesem Falle zu keinem Ergebnis. Das Reaktionsprodukt besaß eine dunkelrote Farbe, die beim Trocknen einen metallischgrünen Glanz annahm.

0,1560 g gaben 18,5 ccm N bei 18° und 754 mm.
0,1893 g gaben 0,3375 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.
0,3030 g gaben 0,1713 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{34}H_{26}N_8S_2O_{14}$:		Gefunden:
C	48,92	48,74 %
H	3,1	2,94 „
N	13,43	13,53 „
S	7,67	7,67 „ .

Wolle und Seide werden scharlachrot gefärbt.



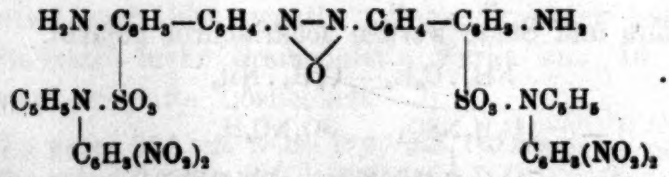
Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmonosulfonsäure.

2,64 g Benzidinmonosulfonsäure wurden in heißem Wasser suspendiert und mit der nötigen Menge calcinierter Soda in

die Natriumverbindung übergeführt. Die neutrale, auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung versetzte man mit 2,82 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich violett und eine zähe, schwarzviolette Masse schied sich aus. Nach 12 stündigen Stehen wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der fester gewordene Körper mit Wasser ausgewaschen. Er wurde auf Ton gepreßt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Analysenrein konnte er nicht erhalten werden. Dagegen gelang dies bei der Azoxyverbindung der Benzidinmonosulfonsäure bzw. deren Einwirkungsprodukt mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Einer Isolierung der Azoxyverbindung bedurfte es auch in diesem Falle nicht, die Dinitrophenylpyridinchloridlösung konnte direkt zugegeben werden. Auf 5,28 g Benzidinmonosulfonsäure wurden 3,36 g Ätzkali und eine filtrierte Lösung von 19,76 g Ferricyankalium verwandt. Auf Zusatz einer Lösung von 5,26 g Dinitrophenylpyridinchlorid trat augenblicklich rote Färbung ein und nach 12 stündigem Stehen hatte sich der Farbstoff völlig abgesetzt. Er wurde filtriert und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf Ferri- und Ferrocyankalium zeigte. Getrocknet sah das Pulver tiefrot aus.

0,1287 g gaben 15,5 ccm N bei 21° und 749 mm.
0,2074 g gaben 0,4023 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
0,2062 g gaben 0,0904 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{46}H_{34}N_{16}S_2O_{15}$:		Gefunden:
C	53,6	53,4 %
H	3,3	3,6 „
N	13,6	13,78 „
S	6,2	6,02 „ .



Wolle wird hellgelb, Seide goldgelb gefärbt.

Oxydation von 2-naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium mittels Ferricyankalium.

4,9 g des sulfonsauren Salzes wurden in wenig heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 2,24 g Ätzkali in 10 ccm

Wasser hinzugefügt und das Ganze nunmehr mit einer filtrierten Lösung von 13,16 g Ferricyankalium versetzt. Es entstand eine hellgelbe Flüssigkeit, die bald dunkelbraun wurde. Mit Hilfe gesättigter Kochsalzlösung fiel ein gelbgrüner Körper nieder. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe zunächst mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen.

0,3768 g gaben 13,4 ccm N bei 20° und 746,5 mm.
0,2362 g gaben 0,2266 g $BaSO_4$.
0,3130 g gaben 0,0890 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2S_2O_6Na_2$:		Gefunden:
N	5,78	5,56 %
Na	9,51	9,21 „
S	13,23	13,16 „ .

Das Natriumsalz löst sich in heißem Wasser mit braungelber Farbe. Die Lösung fluoresziert grünblau. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Natriumsalz mit violetter Farbe. Beim Eingießen in Wasser wird diese Lösung hellgelb, dann allmählich dunkler und bleibt bräunlichgelb (vgl. Formel VII, S. 276).

Spektroskopische Untersuchung.

A. Oxydationsprodukte von Benzidinsulfondisulfonsäure:

1. mittels Bleisuperoxyd . . . . . $\lambda = 573{,}7$
2. „ Ferricyankalium . . . . $\lambda = 574{,}2$
3. „ Ammoniumpersulfat . . . $\lambda = 573{,}48$
4. „ Wasserstoffsuperoxyd . . $\lambda = 573{,}35$.

Die Messungen wurden in wäßriger Lösung durchgeführt.

B. Spaltprodukt der Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonverbindung

durch Anilin . . . . . $\lambda = 485{,}3$
Zinckesches Dianilid . . . . . $\lambda = 485{,}6$.

Die Messungen wurden in alkolischer Lösung ausgeführt.

Die katalytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels Nickel und Nickeloxyd;

von

W. Meigen und **G. Bartels.**

Sabatier verdanken wir die Entdeckung, daß gewisse fein verteilte Metalle, insbesondere Nickel, ausgezeichnete Katalysatoren für die unmittelbare Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen mittels gasförmigen Wasserstoffs sind. Nach den von Sabatier und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden, wie man sie jetzt in allen Laboratorien anwendet, wird der organische Stoff in Gas- oder Dampfform zugleich mit Wasserstoff über den mehr oder minder hoch erhitzten Katalysator geleitet. Der gasförmige Zustand ist dabei Voraussetzung für das Gelingen der Reduktion; sobald der Katalysator durch kondensierte Flüssigkeit auch nur feucht wird, läßt die Reaktion nach oder hört ganz auf. Für die technisch wichtigste Reduktion dieser Art, die Überführung ungesättigter Fettsäuren in gesättigte, kam daher das Sabatiersche Verfahren kaum in Betracht. Es lassen sich zwar manche Fettsäuren, z. B. die Ölsäure, in Wasserstoff ähnlich wie im Dampfstrom destillieren und man kann so durch Überleiten der Dämpfe über Nickel auch Stearinsäure erhalten. Es treten dabei aber ziemlich weitgehende Nebenreaktionen auf; bei den eigentlichen Fetten ist das Verfahren überhaupt nicht ausführbar, da diese sich nicht ohne Zersetzung in Dampfform überführen lassen.

Die Reduktion ungesättigter Fettsäuren wurde erst durch die von W. Normann 1902 gemachte Entdeckung ermöglicht, daß man Fette auch in flüssigem Zustande reduzieren kann. Das von Normann ausgearbeitete und der Firma Leprince & Siveke in Herford patentierte[1]) Verfahren zur Reduktion ungesättigter Fettsäuren mittels fein verteilter Metalle, insbesondere Nickel, ist für die seitdem aufblühende Fetthärtungs-

[1]) D. R. P. Nr. 141029 (1902).

industrie grundlegend geworden; alle Nacherfindungen auf diesem Gebiete beruhen auf dieser Grundlage und bedeuten nur Ausführungsformen des Normannschen Verfahrens. Seine Übertragung in den Großbetrieb bot anfangs gewisse Schwierigkeiten, die aber nicht in dem chemischen Verfahren selbst lagen, sondern lediglich in der Beschaffung genügender Mengen von Wasserstoff zu einem Preise, der die Ausführung lohnend machte. Es ist eine völlig irrige Darstellung, wenn Lewkowitsch sowohl wie Bedford und Erdmann[1]) behaupten, das Normannsche Verfahren habe viele Jahre lang nur auf dem Papier gestanden und zu keinen praktisch brauchbaren Ergebnissen geführt. Diese seien erst durch weitere Ausgestaltung, namentlich durch die Anwendung von indifferenten Trägern für das metallische Nickel, wie Kieselguhr u. dgl., erhalten worden. Das Verfahren an sich war von vornherein völlig durchgearbeitet und brauchbar; lediglich der zu hohe Preis des technischen Wasserstoffs hat seine Anwendung im großen verzögert. Dank der aufblühenden Luftschiffahrt ist seit einiger Zeit diese Schwierigkeit ebenfalls überwunden.

In neuerer Zeit ist einerseits von Ipatiew[2]), andererseits von Bedford und Erdmann[3]) die Ansicht ausgesprochen worden, daß nicht nur Metalle, sondern auch Metalloxyde, namentlich Nickeloxyde, als Reduktionskatalysatoren wirken können.

Ipatiew hat das Verhalten der von ihm bei anderen Reaktionen mit gutem Erfolge als Katalysatoren verwendeten Metalloxyde auch bei der Hydrierung ungesättigter Verbindungen untersucht. Er hat dabei gefunden, daß viele Reduktionen bei der Verwendung von Nickeloxyd ebensogut, zum Teil sogar noch besser vor sich gehen, als bei der Verwendung vorher reduzierten Nickels. Das angewandte Nickeloxyd wird hierbei selbst stets mehr oder weniger weitgehend reduziert.

Während Ipatiew im wesentlichen nur Hydrierungen aromatischer Stoffe unter hohen Wasserstoffdrucken ausgeführt hat, haben Bedford und Erdmann auch ungesättigte Fettsäuren mittels Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck reduziert. Aus ihren Versuchen geht ebenfalls mit Sicherheit hervor, daß

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).
[2]) Ber. 40, 1290 (1907); dies. Journ. [2] 77, 513 (1908).
[3]) Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

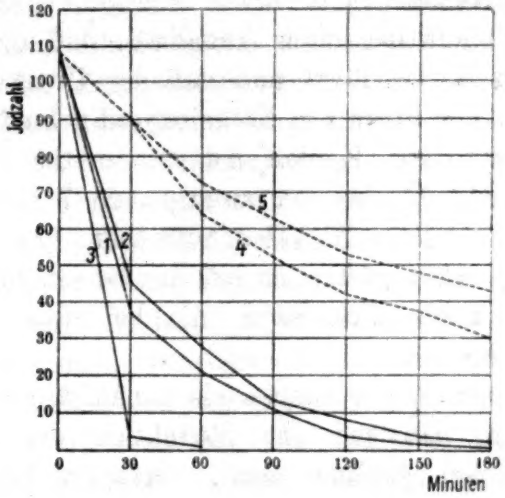
das Nickeloxyd immer erst reduziert wird, bevor eine katalytische Wirkung eintritt.

Es erhebt sich nun die Frage: Was ist in diesen Fällen der eigentliche Katalysator, das Nickeloxyd, ein Nickelsuboxyd oder metallisches Nickel?

Ipatiew läßt diese Frage einstweilen offen; er sagt: „Alle diese Analysen zeigen ganz deutlich, daß das Nickeloxyd nur ganz unbedeutend reduziert wird, und da die Hydrogenisation dabei mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich geht als mit reduziertem Nickel — wie bei gewöhnlichem, so auch bei hohem Drucke —, ist es zurzeit höchst schwierig, die Frage zu beantworten, welchen Verbindungen die katalytisch-hydrogenisierende Wirkung zuzuschreiben ist, — unmittelbar dem reduzierten Nickel, das mit Wasserstoff unbeständige Verbindungen bildet, oder irgendwelchen unbeständigen Oxyden des Nickels; diese Oxyde können sich in Gegenwart von Wasserstoff und minimalen Mengen Wasser abwechselnd reduzieren und oxydieren unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher in statu nascendi die organischen Verbindungen hydrogenisieren würde.“ An anderer Stelle hebt er nochmals ausdrücklich hervor, daß das Wasser bei diesen Reduktionen eine wichtige Rolle spiele. Eine solche ist nun bei der Art, wie Ipatiew seine Versuche ausführte, in allseitig geschlossenen Gefäßen ja immerhin denkbar; sehr unwahrscheinlich ist sie dagegen bei der üblichen Art der Fetthärtung in offenen Gefäßen, wobei das gebildete Wasser durch den in großem Überschuß durchgeleiteten Wasserstoff sofort aus dem Reaktionsbereich entfernt wird.

Wenn das Wasser bei der Reaktion eine Rolle spielt, so muß, wie schon Ipatiew betont, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Nickeloxyd anfangs größer sein als bei Nickel, da aus dem Oxyd eine größere Menge Wasser gebildet werden kann. Ipatiew glaubt dies auch bei seinen Versuchen bestätigt gefunden zu haben. Bei der gewöhnlichen Fetthärtung ist es jedenfalls nicht der Fall, wie ein Blick auf die Schaulinien zeigt, in denen die Abnahme der Jodzahlen in den ersten 3 Stunden dargestellt ist. Die Linien 1—3 stellen den Verlauf der Reduktion von 150 g Baumwollöl mit metallischem Nickel bei 170°, 4 und 5

den mit Nickeloxyd bei 250°—255° dar. Die Menge des Katalysators entsprach in allen Fällen 3 g NiO. Bei 1 war das Nickel aus Carbonat, bei 2 aus Oxyd reduziert worden; 3 war ein technischer Katalysator. Das bei 4 und 5 an-



Minuten	1.	2.	3.	4.	5.
30	37	45	3	90	90
60	21	28	1	64	73
90	11	13	—	52	—
120	4	8	—	42	53
150	2	4	—	37	—
180	1	3	—	30	43

gewandte Oxyd war durch Glühen von Nitrat dargestellt. Alle diese Härtungen wurden in den von uns für diese Versuche gewöhnlich benutzten Rührbechern aus Kupfer vorgenommen. Es wurden hierbei etwa 40 Liter Wasserstoff in der Stunde durchgeleitet. Wie man sieht, setzt die Reaktion bei Anwendung von reduziertem Nickel sogleich mit viel größerer Geschwindigkeit ein, während das Oxyd zuerst reduziert werden muß und daher seine Wirkung nur sehr viel langsamer ausüben kann.

Die von Ipatiew gefundene Reduktion des angewandten Nickeloxyds ist übrigens nicht so unbedeutend, wie es nach seiner Darstellung erscheinen könnte.

Käufliches Nickeloxyd enthielt 70,2% Nickel; für Ni_2O_3 würde sich theoretisch ein Gehalt von 71%, für NiO 79% Nickel berechnen. — Dreimal von Ipatiew zur Reduktion

von Benzol in einem Eisenrohr gebrauchtes Nickeloxyd enthielt 82,4% Nickel und 7,5% Eisen. — Zur Hydrogenisation von α- und β-Naphtol gebrauchtes Nickeloxyd enthielt 86,5% Nickel. Nickeloxydul enthielt nach der Hydrogenisation von Benzol 86,5% Nickel.

Unter der nächstliegenden Annahme, daß die Reduktion zu metallischem Nickel führt und daß der Unterschied gegen 100 lediglich in der Form von Nickeloxydul gebundener Sauerstoff ist, würden diese Zahlen bei der erster Probe einem Gehalt von rund 45%, bei der zweiten von 7% und bei der dritten von 37% freiem Nickel entsprechen. In Wirklichkeit ist dessen Menge noch größer, da bei den beiden ersten Proben jedenfalls auch noch Nickeloxyd und bei allen noch etwas Wasser vorhanden war.

Im Gegensatz zu der soeben als zunächstliegend bezeichneten Annahme, daß bei der Reduktion der Nickeloxyde metallisches Nickel gebildet wird, vertreten Bedford und Erdmann die Ansicht, daß hierbei ein Nickelsuboxyd entsteht und daß dieses den eigentlichen Katalysator darstellt, der nicht nur die gleiche, sondern sogar eine noch bessere katalytische Wirkung ausüben soll als das metallische Nickel.

Daß die bekannten Oxyde des Nickels, NiO und Ni_2O_3, diese Eigenschaft nicht besitzen, geben Bedford und Erdmann ohne weiteres zu, da eine Hydrierung nur bei gleichzeitiger Reduktion des Oxyds eintritt. Ipatiew hatte angenommen, daß hierbei metallisches Nickel gebildet wird. Er schloß dies aus der Entwicklung von Stickoxyden bei der Behandlung des gebrauchten Katalysators mit konzentrierter Salpetersäure. Wie Bedford und Erdmann ganz richtig bemerken, ist dieser Beweis jedoch nicht stichhaltig, da auch Nickelsuboxyde das gleiche Verhalten zeigen würden. Sie nehmen daher als wirksame Substanz ein Nickelsuboxyd an.

Für die an sich ja durchaus mögliche Bildung eines Suboxyds bei der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff liegt nun aber nicht der geringste Anhalt vor. Die älteren Angaben über die Bildung von solchen Suboxyden gründen sich ausschließlich auf Analysen der erhaltenen Produkte. Durch die Analyse allein ist es aber niemals möglich, ein Suboxyd von einem Gemisch von Oxyd und Metall zu unterscheiden, das

natürlich zufällig auch einmal die Zusammensetzung eines Suboxyds haben kann.

Die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff beginnt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, verläuft aber dann nur sehr langsam. Mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell. Diese hängt aber außer von der Temperatur auch noch in sehr hohem Maße von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Oxyds ab. Nach den Beobachtungen von Ipatiew läßt sich das schwarze Nickeloxyd Ni_2O_3 viel leichter reduzieren, als das grüne NiO. Bei 230°, einer Temperatur, die noch unter der von Bedford und Erdmann bei der Fettreduktion angewandten bleibt, erhielt er ein Produkt mit 95,6% Nickel. Ein Nickelsuboxyd von der Zusammensetzung Ni_2O müßte 88%, ein solches von der Formel Ni_3O 91,5% Nickel enthalten. Es muß also auf alle Fälle in dem von Ipatiew dargestellten Reduktionsprodukt metallisches Nickel vorhanden gewesen sein. Auch die neueren Untersuchungen von Senderens und Aboulenc[1]) geben keinen Anhalt für die Bildung eines Nickelsuboxyds. Auch sie heben besonders hervor, daß es reiner Zufall ist, wenn beim Abbrechen des Versuchs das Reduktionsprodukt eine der Formel Ni_2O entsprechende Zusammensetzung hat. Daß auch bei ganz schwacher Reduktion und bei niedriger Temperatur (180°) sofort metallisches Nickel gebildet wird, konnten wir dadurch beweisen, daß das Reduktionsprodukt bei der Behandlung mit Kohlenoxyd sofort Nickelcarbonyl liefert.

Bedford und Erdmann bestreiten auch keineswegs, daß Nickeloxyd für sich im Wasserstoffstrom bei der von ihnen bei der Fettreduktion angewandten Temperatur von 250° bis zu metallischem Nickel reduziert werden kann. Bei Gegenwart von Öl soll diese Reduktion aber nicht eintreten, sondern bei der Bildung eines Suboxyds stehen bleiben. Das gleiche soll auch bei anderen leicht reduzierbaren Metalloxyden der Fall sein. Nach ihren Angaben wird in Öl weder Silberoxyd noch Kupferoxyd bei 250° durch Wasserstoff reduziert. Nun zerfällt Silberoxyd schon beim einfachen Erhitzen ohne Wasser-

[1]) Bull. Soc. chim. (4) 12, 641 (1912).

stoff bereits bei einer viel niedrigeren Temperatur in Silber und Sauerstoff. Erhitzt man es mit reinstem Baumwollöl, so tritt bei 170° eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. Nimmt man die Erhitzung unter Durchleiten von Wasserstoff vor, so zeigt schon der bloße Augenschein, daß metallisches Silber in glänzenden Flittern gebildet wird. Das gleiche gilt für Kupferoxyd. Verwendet man es als Katalysator zur Ölhärtung bei 250°, so ist es schon nach kurzer Zeit größtenteils zu metallischem Kupfer reduziert, das nach dem Auswaschen mit Benzol sehr starke elektrische Leitfähigkeit zeigt und beim Zerreiben in einer Achatreibschale sich leicht zu stark glänzenden Metallflittern auswalzen läßt. 100 g Baumwollöl wurden mit 5 g Kupferoxyd bei 250° gehärtet, bis die Jodzahl auf 71,3 gesunken war. Der Katalysator ergab bei der Analyse einen Gehalt von 92,0% Cu; Cu_2O enthält nur 88,8% Cu. Es müssen also mindestens 28% metallisches Kupfer gebildet worden sein.

Drei Gründe sind es, die Bedford und Erdmann dazu veranlaßt haben, die Bildung eines Nickelsuboxyds bei der Fetthärtung anzunehmen und das Vorhandensein von metallischem Nickel zu bestreiten. Erstens soll die Zusammensetzung des gebrauchten Katalysators stets zwischen der von NiO und Ni_3O liegen. Zweitens soll der Katalysator keine elektrische Leitfähigkeit besitzen und drittens soll er bei der Behandlung mit Kohlenoxyd kein Nickelcarbonyl bilden.

Alle drei Gründe sind negativer Art und würden deshalb auch nur wenig beweiskräftig sein, wenn sie richtig wären. Sie sind aber alle drei unrichtig und beruhen nur auf mangelhaften Beobachtungen, wie wir im folgenden zeigen werden.

1. Zusammensetzung des Katalysators.

Bedford und Erdmann geben mehrere Analysen von gebrauchten Katalysatormassen an, aus denen sie das Vorhandensein eines Nickelsuboxyds herausrechnen. Sie bestimmen einmal das Gesamtnickel auf elektrischem Wege, außerdem messen sie die mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffmenge. Aus der gefundenen Menge Wasserstoff berechnen sie nach der Formel

$$Ni_3O + 3H_2SO_4 = 3NiSO_4 + H_2O + 2H_2$$

den Gehalt an Suboxyd. Sie erhalten auf diese Weise für verschiedene Katalysatormassen folgenden Gehalt an Suboxyd und Oxydul:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ni_3O . .	69,8	55,8	44,5	9,8	39,9	35,1	7,6
NiO . .	22,6	26,3	40,4	66,0	50,2	36,8	79,1

Berechnet man dagegen den gefundenen Wasserstoff nach der Gleichung

$$Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$$

auf metallisches Nickel, so erhält man folgenden Prozentgehalt daran:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ni . . .	42,6	34,0	27,2	6,0	23,8	21,4	4,6

Diese Zahlen beweisen an sich weder für die Richtigkeit der einen, noch der anderen Auffassung etwas. Beweisend für die Anwesenheit von freiem Nickel sind sie nur dann, wenn der Nickelgehalt den des Suboxyds übersteigt. Dies ist nun aber tatsächlich auch oft der Fall, wie die folgenden Analysen zeigen:

1. 0,1488 g Katalysator aus Nickeloxyd gaben beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure 48,8 ccm Wasserstoff bei 20° und 740 mm. In der Lösung wurde das Nickel elektrolytisch bestimmt und 0,1316 g gefunden. Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht 0,1129 g freiem Nickel. Von dem Gesamtnickel waren also 85,8 % in freiem Zustand vorhanden.

2. 0,0976 g Katalysator gaben 25,74 ccm Wasserstoff bei 19,5° und 735 mm, entsprechend 0,0595 g freiem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,0725 g; hiervon waren somit 82,1 % als freies Nickel zugegen.

Wollte man diese Analysenzahlen auf Nickelsuboxyd (Ni_3O) berechnen, so würde man bei der ersten Analyse 140,4 %, bei der zweiten 134,3 % erhalten, was natürlich unmöglich ist. Man kann hier auch nicht den Einwand machen, daß wir bei unseren Versuchen zu lange reduziert hätten und daß die Reduktion des Nickels erst eintritt, nachdem das Fett reduziert ist. Der erste Katalysator stammte von einem Versuch her, bei dem das reduzierte Öl noch die Jodzahl 22,3 zeigte; die Reduktion des Fettes war also noch lange nicht beendet.

2. Elektrische Leitfähigkeit.

Einen weiteren Beweis gegen die Bildung von freiem Nickel bei der Fetthärtung mit Nickeloxyd sehen Bedford und Erdmann darin, daß der vom Fett möglichst befreite Katalysator keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, während sich diese sofort einstellt, wenn man dem angewandten Nickeloxyd auch nur wenige Prozente reduziertes Nickel beimengt.

Dies ist, auch nach unseren Versuchen, richtig, wenn man das Fett durch Ausziehen mit Benzol in einem Soxhletschen Apparat entfernt. Bei derartig behandelten Katalysatoren haben wir auch keine Leitfähigkeit beobachten können. Vermeidet man aber jede Berührung mit Luft, indem man die Behandlung mit Benzol in einem gewöhnlichen Erlenmeyerkolben vornimmt und die entstehende benzolische Fettlösung durch einfaches Abgießen entfernt[1]), so erhält man nach mehrmaligem Auswaschen Rückstände, die nach sorgfältigem Trocknen im Kohlensäurestrom schon bei Anwendung von 3 Volt Spannung an einem Milliamperemeter recht erhebliche Ausschläge zeigen. Und zwar erhielten wir diese auch bei Katalysatoren, die nur einmal zur Härtung von Baumwollöl gedient hatten. Dabei war nicht einmal sehr lange gehärtet worden, so daß die Jodzahl nur bis 50 gesunken war.

3. Bildung von Nickelcarbonyl.

Schließlich führen Bedford und Erdmann für das Nichtvorhandensein von metallischem Nickel an, daß der Katalysator bei der Behandlung mit Kohlenoxyd kein Nickelcarbonyl bilde, was bei Anwesenheit von freiem Nickel der Fall sein müßte.

Uns gelang anfangs die Carbonylbildung ebenfalls nicht, weil das bei der Reduktion des Nickeloxyds in Öl gebildete freie Nickel, wie schon erwähnt, sehr empfindlich gegen Luft ist und sich anscheinend, wenigstens oberflächlich, sehr leicht oxydiert. Vermeidet man aber jede Berührung mit Luft, indem

---

[1]) Wenn das Fett bereits größtenteils entfernt ist, löst sich auch das Nickel zum Teil kolloidal in dem Benzol auf. Beim Eindampfen scheidet es sich in Form eines feinen, glänzenden Metallhäutchens ab.

man das Kohlenoxyd direkt in das auf 80°—90° erwärmte Fett, in dem der Katalysator suspendiert ist, einleitet, so erhält man beim Anzünden des austretenden Kohlenoxyds sofort die charakteristische Nickelflamme. Leitet man das Gas vorher durch ein erhitztes Glasrohr, so scheidet sich sogleich ein Nickelspiegel ab. Für das Gelingen der Reaktion ist es ebenfalls nicht notwendig, die Fettreduktion sehr weit zu treiben. Wir erhielten sie bereits bei Fetten, deren Jodzahl noch 60—80 betrug.

Wir haben diese Versuche teils in Glasgefäßen, ähnlich den von Bedford und Erdmann benutzten, an deren Boden ein Zuleitungsrohr für den Wasserstoff angeschmolzen war, ausgeführt, teils in den früher erwähnten Rührbechern aus Kupfer. In diesen letzteren geht die Reduktion und Härtung infolge der viel besseren Mischung wesentlich schneller vor sich. Die Glasgefäße wurden im Ölbad, die Rührbecher direkt mit der Flamme auf 250°—260° erhitzt und in der Stunde etwa 25 Liter Wasserstoff durchgeleitet. Bei Anwendung von schwarzem Nickeloxyd wird dies zuerst zu graugrünem Oxydul, dann zu schwarzem metallischen Nickel reduziert. Unterbricht man jetzt den Versuch und leitet durch das im Wasserbade auf 80°—90° erwärmte Fett Kohlenoxyd, so erhält man leicht Nickelcarbonyl. Bei den im Rührbecher ausgeführten Reduktionen ließen wir den Katalysator etwas absitzen und gossen die Hauptmenge des durch kolloidales Nickel tiefschwarz gefärbten Fettes ab. Den Rest mitsamt dem abgesetzten Katalysator brachten wir in einen mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Erlenmeyerkolben. Man hat hierbei nur darauf zu achten, daß das Zuleitungsrohr möglichst tief auf den Boden hinabreicht. Beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch das auf 80°—90° erwärmte Fett erhält man auch hier leicht Nickelcarbonyl.

Meistens verwendeten wir zu diesen Versuchen reinstes, raffiniertes Baumwollöl. Es geht aber auch mit Olivenöl ebenso gut. Als Katalysator verwendeten wir durch Glühen von Nickelnitrat von uns selbst hergestelltes Oxyd. Käufliches Nickeloxyd erwies sich als sehr viel weniger wirksam. Die besten Ergebnisse erhielten wir bei Anwendung von käuflichem Nickelcarbonat. Dies verschiedene Verhalten ist wohl

lediglich auf die mehr oder weniger feine Verteilung zurückzuführen.

Aus den im vorstehenden beschriebenen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Angaben von Bedford und Erdmann unrichtig sind und daß bei der Verwendung von Nickeloxyd als Katalysator zur Fetthärtung stets eine Reduktion zu metallischem Nickel eintritt. Es liegt daher nicht der geringste Grund vor, die katalytische Wirkung einem hypothetischen Suboxyd zuzuschreiben, da die Menge des reduzierten Nickels völlig ausreicht, um seine Wirksamkeit zu erklären.

Ipatiew sowohl wie Bedford und Erdmann geben an, daß die Reduktionen bei Anwendung von Nickeloxyd besser gingen als mit vorher reduziertem Nickel. Dies wäre an sich sehr wohl denkbar. Als Katalysator ist nur das ganz fein verteilte, schwarze Nickel wirksam, wie man es durch Reduktion der Oxyde bei möglichst niedriger Temperatur erhält. Erhitzt man bei der Reduktion zu stark, so geht es in das gewöhnliche graue Nickel über, das nur sehr wenig wirksam ist. Es beruht dies wohl darauf, daß sich das schwarze (kolloidale) Nickel schon wegen seiner viel größeren Oberfläche leichter mit dem Wasserstoff verbindet oder diesen löst, als das krystallinische graue. Das Nickel ist um so wirksamer, je niedriger die Reduktionstemperatur war, aber es ist auch um so empfindlicher gegen fremde Einflüsse, namentlich gegen Sauerstoff. Führt man nun die Reduktion im Öl selbst aus, so ist es jeder äußeren Beeinflussung entzogen und bildet mit dem Öl eine kolloidale Lösung, die ein wirksamerer Katalysator sein könnte als das nur suspendierte Metall. In Wirklichkeit trifft dies jedoch nach unseren Versuchen bei der Fetthärtung nicht zu. Wendet man ein in richtiger Weise reduziertes Nickel an, so geht die Härtung sehr viel schneller vor sich als mit dem Oxyd, wie aus den schon früher erwähnten Schaulinien deutlich hervorgeht.

Für die Technik kommt außerdem noch in Betracht, daß die Fetthärtung mit metallischem Nickel bereits bei Temperaturen unter 180° vor sich geht, während man bei Anwendung von Oxyd auf 250°—260° erhitzen muß. Inwieweit dies letztere in der Praxis von Nachteil ist oder sein kann, ist eine Frage,

die hier auf sich beruhen mag. Diese hohe Temperatur ist übrigens nur anfangs notwendig, bis das Nickeloxyd zum Metall reduziert ist. Sobald dies geschehen ist, kann man mit der Temperatur auf die auch sonst bei Anwendung von metallischem Nickel übliche hinuntergehen. Ebenso genügt diese auch bei weiterer Verwendung des gleichen Katalysators zur Härtung neuer Fettproben.

Zusammenfassung.

1. Metalloxyde, insbesondere Nickeloxyde sind nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren wirksam, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind.

2. Die Bildung von metallischem Nickel wurde bewiesen:
   a) durch die Analyse der gebrauchten Katalysatormassen, die einen höheren Nickelgehalt ergeben, als einem Suboxyd entsprechen würde;
   b) durch die elektrische Leitfähigkeit;
   c) durch die Bildung von Nickelcarbonyl bei der Behandlung mit Kohlenoxyd.

3. Die Fetthärtung geht bei Anwendung von metallischem Nickel von Anfang an sehr viel schneller vor sich als mit Nickeloxyd.

4. Bei Verwendung von metallischem Nickel genügt eine Temperatur von 180° zur Hydrogenisation; bei Nickeloxyd muß man auf 250° erhitzen.

5. Die von Bedford und Erdmann vertretene Ansicht, daß bei der Reduktion ein hypothetisches Nickelsuboxyd gebildet wird, ist durch nichts gerechtfertigt.

Freiburg i. Br., Chem. Universitätslaboratorium (Abt. d. naturwiss.-math. Fak.).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese der Depside der Pyrogallolcarbonsäure;

von

F. Mauthner.

In früheren Untersuchungen[1]) berichtete ich über die Verkettung der Gallussäure, Paraoxybenzoesäure, Metaoxybenzoesäure und Protocatechusäure mit den verschiedenen Phenolcarbonsäuren und stellte die Ausdehnung meiner Versuche auf andere Oxycarbonsäuren in Aussicht. Von den übrigen Phenolcarbonsäuren beansprucht die Pyrogallolcarbonsäure, wegen ihres häufigen Vorkommens als Spaltungsprodukt von verschiedenen Pflanzenstoffen, ein besonderes Interesse und wahrscheinlich werden ähnliche esterartige Verkettungsprodukte mit anderen Phenolcarbonsäuren in der Natur auch vorkommen. Zur Synthese der Depside der Pyrogallolcarbonsäure wählte ich als Ausgangskörper das vor mehreren Jahren von mir entdeckte[2]) Chlorid der Trimethylpyrogallolcarbonsäure, dessen Verwendbarkeit bei Kondensationsreaktionen, in Gegenwart von tertiären Basen ich bereits damals schon dargetan habe. Durch Kuppelung des Trimethylpyrogalloylchlorids in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur mit Paraoxybenzoesäure entsteht die Trimethylpyrogalloylparaoxybenzoesäure. Der Trimethylpyrogalloylparaoxybenzoesäuremethylester konnte durch Kondensation des Paraoxybenzoesäuremethylesters mit dem Chlorid der Trimethylpyrogallolcarbonsäure gewonnen werden. Aus der Metaoxybenzoesäure und deren Methylester konnten mit dem Trimethylpyrogalloylchlorid durch Kuppelung einerseits die Trimethylpyrogalloylmetaoxybenzoesäure und andererseits der Trimethylpyrogalloylmetaoxybenzoesäuremethylester erhalten werden. Auf ganz gleichem Wege wurden dar-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); 85, 308 (1912); 87, 409 (1913).
[2]) Ber. 42, 188 (1909).

gestellt aus Vanillinsäure und ihrem Methylester die Trimethylpyrogalloylvanillinsäure und der Trimethylpyrogalloylvanillinsäuremethylester. Desgleichen wurde die schon früher bei Kuppelungsreaktionen angewandte 2,3-Oxynaphtoesäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hier konnte die Kondensation in ähnlicher Weise bewerkstelligt werden wie bei früheren Arbeiten[1]), und zwar mit Hilfe von tertiären Basen. So entsteht aus dem Chlorid der Trimethylpyrogallolcarbonsäure und der 2,3-Oxynaphtoesäure die Trimethylpyrogalloyl-2,3-oxynaphtoesäure. Alle diese Synthesen beweisen die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens für die Synthese der esterartig verketteten Phenolcarbonsäuren.

Experimenteller Teil.

2,3,4-Trimethoxybenzanilid.

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige Trimethylpyrogallolcarbonsäure ist zuerst von W. Will[2]) durch Alkylierung des Pyrogallolcarbonsäuremethylesters mit Jodmethyl und nachfolgender Verseifung gewonnen worden. Graebe und Suter[3]) stellten diese Verbindung nach einer bequemeren Weise, nämlich durch Alkylierung der Protocatechusäure mittels Dimethylsulfat dar. Für die Darstellung größerer Mengen dieser Substanz hat sich eine ähnliche Arbeitsweise, wie für die Dimethyl-α-resorcylsäure angegeben[4]), als zweckmäßig erwiesen.

In einem Jenaer Literkolben werden 60 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und 50 g Pyrogallolcarbonsäure hinzugegeben. Zu der nochmals abgekühlten Lösung fügt man 50 ccm Dimethylsulfat und schüttelt den gut verkorkten Kolben unter äußerer Kühlung mit kaltem Wasser. Man schüttelt das Reaktionsgemisch unter zeitweisem Lüften des Korkes. Hiernach werden nochmals 50 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben und, wie oben angegeben, 7 Minuten lang geschüttelt. Die Reaktionsflüssigkeit wird hierauf am Rückflußkühler 2 Stunden lang im Sieden er-

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 21, 2024 (1888).
[3]) Dies. Journ. [2] 87, 403 (1913).
[4]) Ann. Chem. 340, 226.

halten. Man fügt dann zur Verseifung des gebildeten Esters 10 g Natriumhydroxyd hinzu und erhitzt nochmals 2 Stunden lang. Nach dem völligen Erkalten wird die Dimethylpyrogallolcarbonsäure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, an der Nutsche abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute 44 g. Die so gewonnene Verbindung wurde in einer Lösung von 36 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Dimethylsulfat, welches in zwei Anteilen hinzugefügt wurde, in der früher angegebenen Weise methyliert. Die Äthersäure wurde aus der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Zur Reinigung der Säure wurde dieselbe in eine Mischung von 20 g Natriumbicarbonat und 150 ccm Wasser eingetragen, unter Erwärmen gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Die Verbindung wurde zunächst am Tonteller und dann im Dampftrockenschrank getrocknet. Ausbeute zwischen 28 und 35 g.

Die Umwandlung der Säure in das Chlorid wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt.[1]) Zur näheren Charakterisierung des Säurechlorids wurde noch das Anilid dargestellt.

2 g Trimethylpyrogalloylchlorid wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung (10 ccm) von 1 g Anilin versetzt. Nach dem Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute 1,6 g. Aus Ligroin umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln, die bei 103°—104° schmelzen.

0,1570 g gaben 0,3844 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,1680 g gaben 7,05 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
C	66,89	66,75 %
H	5,97	5,87 „
N	4,87	4,80 „ .

Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Ligroin. In Petroläther ist die Verbindung sehr schwer löslich.

[1]) Ber. 42, 194 (1909).

Trimethylpyrogalloylparaoxybenzoesäure.

Die Kuppelung des Trimethylpyrogalloylchlorids erfolgt gut mit der Paraoxybenzoesäure in alkalischer Lösung bei Anwendung von niedriger Temperatur.

2,2 g Paraoxybenzoesäure wurden in einer Lösung von 1,4 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 15 ccm Aceton gelöst und in einer Kältemischung auf -10° abgekühlt. Im Laufe von 7 Minuten fügt man eine Lösung von 4,1 g Trimethylpyrogalloylchlorid in 20 ccm Aceton in kleinen Anteilen unter jedesmaligem kräftigen Schütteln hinzu. Man läßt das Reaktionsgemisch 15 Minuten lang stehen und gießt die Lösung hierauf in ein Gemisch von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 300 ccm Wasser, wobei das Kondensationsprodukt ausfällt. Zur vollständigen Ausscheidung wird es einige Stunden in Eiswasser gestellt, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute 1,6 g. Zur weiteren Reinigung wird es in einer Natriumbicarbonatlösung gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Dann wird die Verbindung aus verdünntem Aceton umkrystallisiert.

0,1470 g gaben 0,3311 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	61,44	61,42 %
H	4,82	4,79 „ .

Das Kondensationsprodukt krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 181°—182° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Aceton und Alkohol. In Ligroin und Petroläther ist der Körper fast unlöslich.

Trimethylprogalloylparaoxybenzoesäuremethylester.

Die Kondensation wird wie folgt ausgeführt: 3,1 g Paraoxybenzoesäuremethylester werden in einer erkalteten Mischung von 0,9 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser gelöst. Man fügt dann 15 ccm Aceton hinzu und kühlt das Reaktionsgemisch auf -10° ab. In kleinen Anteilen fügt man dann eine Lösung von 4,6 g Trimethylpyrogalloylchlorid in 25 ccm Aceton im Laufe von 7 Minuten hinzu und schüttelt jedesmal kräftig durch. Man läßt noch 20 Minuten lang das Reaktionsgemisch stehen, gießt dann in 300 ccm Eiswasser und fügt

einige Tropfen verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen, dann abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller wird es aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g.

0,1609 g gaben 0,3675 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7$:		Gefunden:
C	62,42	62,27 %
H	5,20	5,37 „ .

Der Körper krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 129°—130° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aceton. In Ligroin ist die Substanz schwer löslich, in Petroleumäther fast unlöslich.

Trimethylpyrogalloylmetaoxybenzoesäure.

2,2 g Metaoxybenzoesäure wurden in einer Mischung von 1,8 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 15 ccm Aceton gelöst. Zu der in einer Kältemischung abgekühlten Lösung fügt man unter Schütteln im Laufe von 7 Minuten eine Lösung von 4,1 g Trimethylpyrogalloylchlorid in 20 ccm Aceton. Nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch in ein eiskaltes Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser gegossen. Es wird nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser abfiltriert, mit Wasser gründlich ausgewaschen und in einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung aufgelöst. Die durch Salzsäure gefällte Substanz wird auf einem Tonteller getrocknet und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 3,3 g.

0,1544 g gaben 0,3469 g CO_2 und 0,0679 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	61,44	61,26 %
H	4,81	4,88 „ .

Das Kondensationsprodukt krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 145°—146° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform. Der Körper ist löslich in warmem Ligroin, dagegen ist er in Petroleumäther fast unlöslich.

Trimethylpyrogalloylmetaoxybenzoesäuremethylester.

2,1 g Metaoxybenzoesäuremethylester wurden in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser aufgelöst, hierauf mit noch 15 ccm Aceton versetzt. Die Lösung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und dann portionenweise mit 3 g Trimethylpyrogalloylchlorid, welches in Aceton (25 ccm) gelöst war, unter Schütteln hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch blieb noch $^1/_4$ Stunde lang stehen, wurde dann in 250 ccm Eiswasser gegossen, schwach alkalisch gemacht und einige Stunden lang in Eis stehen gelassen. Das filtrierte und gut ausgewaschene Produkt wurde auf einem Tonteller getrocknet. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln, die bei 80°—81° schmelzen. Ausbeute 1,8 g.

0,1497 g gaben 0,3425 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7$:		Gefunden:
C	62,42	62,39 %
H	5,20	5,31 „ .

Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Aceton, Alkohol und Ligroin in der Wärme. In Petroleumäther ist der Körper sehr schwer löslich in der Kälte, leichter dagegen in der Wärme.

Trimethylpyrogalloylvanillinsäure.

In einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 15 ccm Aceton löst man 2 g Vanillinsäure auf und kühlt das Reaktionsgemisch in einer Kältemischung ab. Dann setzt man eine Lösung von 3 g Trimethylpyrogallolsäurechlorid in 20 ccm Aceton portionenweise unter jeweiligem kräftigen Schütteln hinzu. Nachdem das Reaktionsgemisch 25 Minuten lang gestanden hat, wird es in eine Mischung von 10 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser gegossen und 2—3 Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen. Das filtrierte und mit Wasser gut ausgewaschene Produkt wird in verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst, filtriert, dann mit Salzsäure wieder ausgefällt. Aus verdünntem Aceton umkrystallisiert bildet es farblose Nadeln, die bei 188°—189° schmelzen.

0,1664 g gaben 0,3624 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_8$:		Gefunden:
C	59,70	59,48 %
H	5,00	4,91 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Chloroform. In Ligroin ist der Körper in der Wärme sehr schwer löslich und in Petroläther fast unlöslich.

Trimethylpyrogalloylvanillinsäuremethylester.

2,3 g Vanillinsäuremethylester wurden in einem Gemisch von 0,6 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 7 ccm Aceton aufgelöst. Die Lösung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und mit 3 g in Aceton (20 ccm) gelöstem Trimethylpyrogalloylchlorid unter starkem Schütteln nach und nach versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang gestanden hat, wird es in 300 ccm Wasser gegossen, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und einige Stunden lang in Eiswasser stehen gelassen. Die abgesaugten Krystalle wurden auf einem Tonteller getrocknet und wogen 1,5 g. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert bildet das Produkt farblose Nadeln, die bei 97°—98° schmelzen.

0,1561 g gaben 0,3472 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_8$:		Gefunden:
C	60,63	60,65 %
H	5,32	5,30 „ .

In Alkohol, Benzol und Aceton ist die Substanz leicht löslich. In Ligroin löst sich der Körper leicht in der Wärme. Petroleumäther löst die Verbindung sehr schwer in der Wärme.

Trimethylpyrogalloyl-2-oxy-3-naphtoesäure.

Die Kondensation des Trimethylpyrogalloylchlorides mit der 2-Oxy-3-naphtoesäure erfolgt gut bei Anwendung einer tertiären Base nach dem Verfahren von Einhorn.[1]) In ein Gemisch von 80 ccm Benzol und 25 g Dimethylanilin werden 2,3 g Oxynaphtoesäure unter Erwärmen aufgelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit einer Lösung von 2,8 g Trimethylpyrogalloylchlorid in 30 ccm Benzol auf einmal

[1]) Ann. Chem. 301, 7.

versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang gestanden hat, wird es öfters mit verdünnter Schwefelsäure, dann einmal mit Wasser gut durchgeschüttelt und die Benzolschicht abgehoben. Nach dem Konzentrieren auf ca. 20 ccm fängt unveränderte Oxynaphtoesäure an, sich auszuscheiden, von welcher abfiltriert wird. Zur Mutterlauge gibt man Ligroin, wobei reichliche Krystallausscheidung erfolgt. Die Krystalle werden nach dem Trocknen in verdünnter Kaliumbicarbonatlösung aufgelöst, von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat wird mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Trocknen wurden die Krystalle aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1518 g gaben 0,3657 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_7$:		Gefunden:
C	65,97	65,69%
H	4,71	4,80 „ .

Die Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 167°—168° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton. In Ligroin ist der Körper in der Wärme sehr schwer löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, Anfang Januar 1914.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Kenntnis der Hydrazidine;

von

M. Busch und Chr. Schneider.

Vor einigen Jahren haben H. L. Wheeler und T. B. Johnson[1]) nachgewiesen, daß die isomeren Diphenylbenzenylhydrazidine von Pechmanns nicht im Verhältnis der Desmotropie zueinander stehen, sondern Strukturisomere der Formen

I. $C_6H_5 . N . NH_2$ / $C_6H_5 . C . NH . C_6H_5$ und II. $C_6H_5 . NH—NH$ / $C_6H_5 . C . NC_6H_5$

darstellen, eine Tatsache, die in einer späteren Untersuchung von Busch und Ruppenthal[2]) eine Bestätigung durch weitere Argumente erfuhr. Bei der zu den beiden Hydrazidinen führenden Reaktion zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin vermag das Chlorid also sowohl am α- wie am β-Stickstoff des Hydrazins anzugreifen, weshalb Busch und Ruppenthal die beiden Isomeren als α- (I) und β-Diphenylbenzenylhydrazidin (II) bezeichneten. Wir haben somit hier eine ähnliche Erscheinung wie beim Eintritt von Alkylisocyanaten und Senfölen in primäre Hydrazine.[3])

Der Verlauf der oben bezeichneten Reaktion wird nun, wie einige Versuche lehrten, bei Arylhydrazinen durch Substitution im Kern insofern beeinflußt, als die Mengenverhältnisse der entstehenden Isomeren sich stark verschieben. Während beim p-Tolylhydrazin wie beim Phenylhydrazin erhebliche Mengen des α-Hydrazidins gebildet werden, fanden wir bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf o-Tolylhydrazin fast ausschließlich die β-Form in der Reaktionsmasse vor. Danach

---

[1]) Am. Chem. Journ. 31, 577.

[2]) Ber. 43, 3001. Die Abhandlung von Wheeler und Johnson war seiner Zeit leider übersehen worden.

[3]) Vgl. Busch, Ber. 42, 4596.

vermag also schon ein orthoständiges Methyl den Eingriff des Chlorids am α-Stickstoff des Hydrazins wesentlich zu erschweren.

Bei Alphylhydrazinen waren dagegen nach den bisherigen Erfahrungen[1]) Abkömmlinge der α-Form zu erwarten. Wir wählten zu unseren diesbezüglichen Versuchen als typischen Vertreter das **Methylhydrazin**, erhielten jedoch beim Zusammenbringen mit Benzanilidimidchlorid einen Körper, der nicht die Eigenschaften des α-Benzenylmethylphenylhydrazidins,

$$\begin{array}{l} CH_3 . N . NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . C : NC_6H_5 \end{array} ,$$

besaß. Schon die geringe Basizität des Reaktionsproduktes, besonders aber seine Indifferenz gegen salpetrige Säure sprechen deutlich gegen obige Formel. Nach dem analytischen Befund war vielmehr die **Benzoylverbindung** des erwarteten Hydrazins entstanden. Ihre Bildung ist in der Weise zu erklären, daß Benzanilidimidchlorid in der ersten Phase des Prozesses sowohl an den α- wie an den β-Stickstoff getreten und dann partielle Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin erfolgt ist

$$\begin{array}{l} CH_3 . N \text{———————} NH \\ \quad | \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \quad C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \end{array}$$

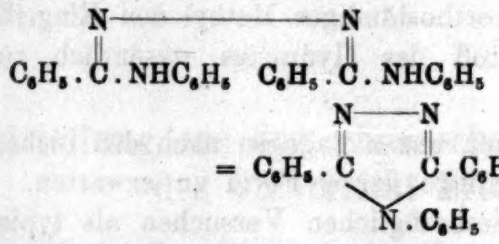
$$= \begin{array}{l} CH_3 . N \text{———} NH \\ \quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 . CO \quad C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \end{array} + C_6H_5 . NH_2 ,$$

wobei zunächst unentschieden bleibt, welcher von beiden Anilinresten abgegeben wird. Das abgespaltene Anilin entzieht einen Teil des Chlorids der Reaktion unter Bildung von Diphenylbenzenylamidin, außerdem findet sich noch reichlich Benzanilid in der Reaktionsflüssigkeit vor.

Hydrazin selbst reagiert ebenfalls mit **zwei** Molekülen Benzanildimidchlorid; das resultierende Dihydrazidin war jedoch als solches nicht zu isolieren, es erleidet vielmehr unter Abgabe von Anilin Ringkondensation zum **3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol**:

---

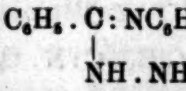
[1]) A. a. O., sowie **Michaelis**, Ber. 41, 3285.



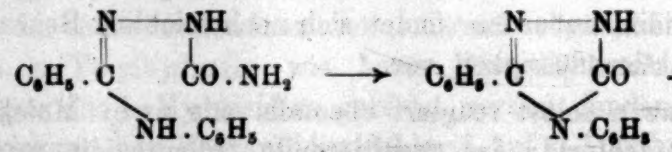
Daneben entsteht in geringer Menge 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin.[1])

Das Triazolderivat ist bereits von Pellizzari und Alciatore[2]) sowie von Stollé und Thomae[3]) auf anderen Wegen gewonnen worden. Während die italienischen Forscher den Schmelzpunkt 304°—305° angeben, fanden wir ihn in Übereinstimmung mit Stollé und Thomae bei 291°—292°. Ferner zeigte sich, als wir die Verbindung zum Vergleich nach Pellizzari und Alciatore aus Dibenzoylhydrazin und Anilin darstellen wollten, daß das angegebene Verfahren das Triazol höchstens nur in Spuren liefert, wogegen man unter Zuhilfenahme von Phosphorpentoxyd oder -pentachlorid ohne Schwierigkeit zum Ziele gelangt, so daß dieser Weg zur Darstellung des fraglichen Triazolabkömmlings als der bequemste erscheint.

Ferner wurden einige Semicarbazide in ihrem Verhalten gegen Benzanilidimidchlorid studiert. Aus dem Semicarbazid selbst läßt sich bei einiger Vorsicht das entsprechende Hydrazidin,



gewinnen, jedoch neigt auch dieses sehr zur Ringkondensation, wobei unter Austritt von Ammoniak ein Diphenyldihydrotriazolon resultiert:



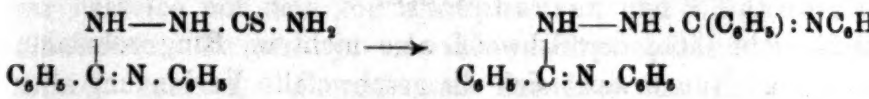
Auffallend ist demgegenüber das Verhalten des Thiosemicarbazids, das mit Benzanilidimidchlorid als einziges faßbares Reaktionsprodukt das obenerwähnte Triphenyltri-

---

[1]) Pinner, Ber. 26, 2133.

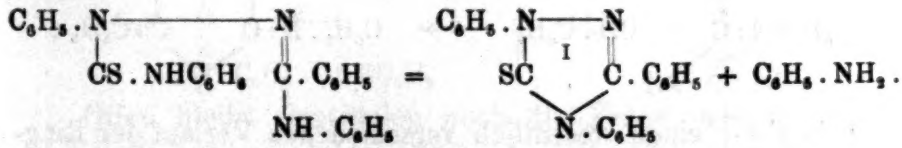
[2]) Chem. Centr. 1901, II, S. 353. [3]) Dies. Journ. [2] 73, 291.

azol lieferte, dessen Entstehung nur in der Weise möglich, daß intermediär gebildetes Hydrazidin den Thiocarbamidrest —CS—NH_2 abspaltet und durch den des Benzanilids ersetzt:



worauf, wie oben gezeigt, das Dihydrazidin sich zum Triazol verdichtet.

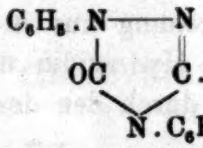
Endlich konnten wir auch beim Hydrazidin aus α-Diphenylthiosemicarbazid die große Neigung zur Bildung heterocyklischer Komplexe konstatieren, insofern das fragliche Hydrazidinderivat sich als solches überhaupt nicht fassen läßt, sondern sofort Ringkondensation erfährt, und zwar verläuft die Reaktion nach zwei Richtungen hin. Es entstehen nämlich zwei Reaktionsprodukte nebeneinander, deren erstes farblos ist und bei 190° schmilzt, während das zweite, intensiv gelbe sich als das Chlorhydrat einer sehr unbeständigen, roten Base erwies, die sich bald in eine farblose bzw. gelbliche, indifferente Verbindung vom Schmp. 315° umwandelt. Die letztgenannte Verbindung ist der farblosen vom Schmp. 190° isomer. Wir konnten nun nachweisen, daß das farblose Produkt aus dem normalerweise zu erwartenden Hydrazidin durch Austritt von Anilin entstanden und 1.3.4-Triphenyl-5-thio-1.2.4-dihydrotriazol darstellt:



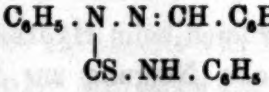
Der weiter mögliche Reaktionsverlauf:

ist auszuschließen, da die Substanz basische Eigenschaften nicht aufweist und sich andererseits mittels Quecksilberoxyd glatt zu dem bereits bekannten Triphenyltriazolon[1]),

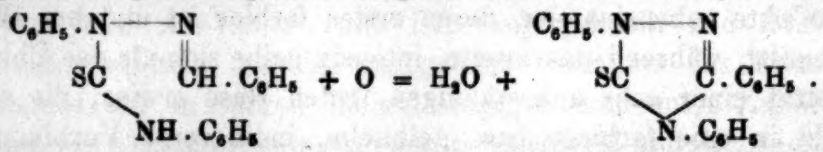
[1]) Busch u. Walter, Ber. **36**, 1360; ferner Busch u. Ruppenthal, Ber. **43**, 3011.



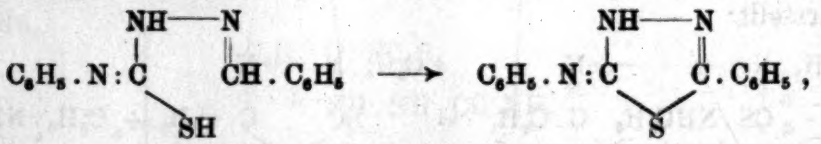
entschwefeln läßt, der Schwefel also nicht im Ring gebunden sein kann. Nun erweist sich die geschwefelte Verbindung aber identisch mit dem Oxydationsprodukt des Benzylidendiphenylthiosemicarbons,



für welches Busch und Holzmann[1]) nach dem Vorgang von Young und Eyre[2]) die Thiobiazolformel (II) angenommen hatten; diese ist also nunmehr durch I zu ersetzen und der fragliche Oxydationsprozeß folgendermaßen zu interpretieren:



Da die Oxydationsprodukte der 4-Alkylthiosemicarbazone ihrem Verhalten nach zweifellos die ihnen von Young und Eyre zugeschriebene Konstitution von Thiobiazolen besitzen, die Wasserstoffentziehung also zwischen der Methin- und der SH-Gruppe erfolgt,



so haben wir einen wesentlich verschiedenen Verlauf der Ringkondensation bei 4-Alkylthiosemicarbazonen

$$RNH.CS.NH.N:CH.R$$

und bei 2.4-Dialkylderivaten

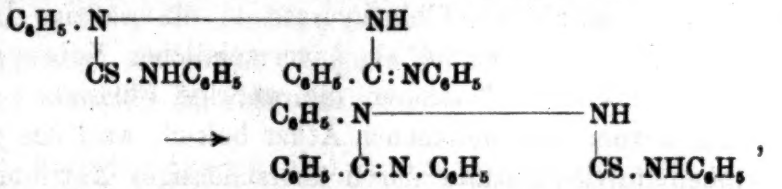
$$RNH.CS.NR.N:CHR,$$

ein typisches Beispiel, wie vorsichtig man mit Analogieschlüssen selbst bei so gleichartig gebauten Ausgangsprodukten sein muß.

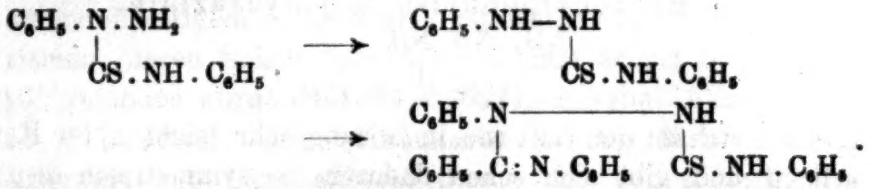
Das oben erwähnte Chlorid ist durch Vereinigung gleicher Moleküle Benzanilidimidchlorid und Semicarbazid unter Austritt von Anilin entstanden; auf die Untersuchung der zu-

[1]) Ber. 34, 324. [2]) Chem. Centr. 1901, I, S. 35.

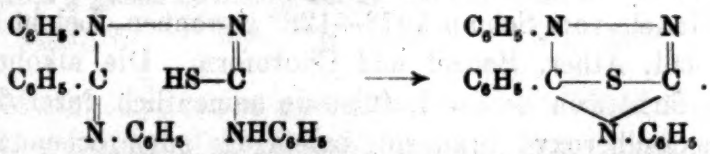
gehörigen roten Base mußten wir wegen ihrer Unbeständigkeit verzichten, doch wurde uns die Aufklärung der Konstitution ihres farblosen Umwandlungsproduktes dadurch erleichtert, daß wir dasselbe mit dem von Kamphausen und S. Schneider[1]) erhaltenen Triphenyl-endothio-dihydrotriazol identifizieren konnten. Danach muß entweder das zunächst entstandenene Hydrazidin eine Umlagerung erfahren,



oder das α-Diphenylthiosemicarbazid selbst hat bei dem Prozeß partiell die bekanntlich leicht erfolgende Isomerisierung zur β-Verbindung[2]) erlitten, mit welch letzterer nun das Chlorid sich umgesetzt hat:



Die Bildung des Endothiotriazols aus diesem Hydrazidin ist nun ohne weiteres verständlich:



Offen bleibt einstweilen noch die Frage, welcher Natur das als Zwischenprodukt auftretende gelbe Chlorid bzw. dessen rote Base ist.

Experimentelles.

Benzanilidimidchlorid und p-Tolylhydrazin.

Während Busch und Ruppenthal (a. a. O.) Chlorid und Hydrazin in eisgekühltem Alkohol zur Reaktion brachten, fanden wir, daß zur Verarbeitung kleiner Mengen die Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 67, 219.
[2]) Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320.

wendung von absolutem Äther insofern vorzuziehen ist, als dadurch der Zersetzung des Chlorids möglichst vorgebeugt wird, auch besondere Kühlung nicht erforderlich ist. Bringt man die Lösungen der Komponenten zusammen, so tritt die Reaktion alsbald unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Nach etwa einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit wiederholt mit verdünnter Salzsäure (ca. 3 prozent.) extrahiert, wobei die beiden Hydrazidine als Chlorhydrate in die wäßrige Lösung gehen, während Benzanilid als unvermeidliches Nebenprodukt im Äther verbleibt. Nachdem die wäßrige Flüssigkeit durch Erwärmen vom aufgenommenen Äther befreit, wird das β-Benzenylphenyltolylhydrazidin durch überschüssiges Natriumacetat zur Abscheidung und durch kräftiges Schütteln in gut filtrierbare Form gebracht, sodann aus dem Filtrat die α-Verbindung durch Ammoniak gefällt. Das

β-Benzenylphenyl-p-tolylhydrazidin,

$$\begin{matrix} C_7H_7 . NH . NH \\ | \\ C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \end{matrix}$$

oxydiert sich an der Luft wie in Lösung sehr leicht unter Rotfärbung und gibt sich schon dadurch als symmetrisch disubstituiertes Hydrazinderivat zu erkennen. Es wurde aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisiert und so in gelblichen Nadeln vom Schmp. 127°—128° gewonnen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Choroform. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft sowie namentlich durch Zusatz von Quecksilberoxyd braunrot, indem das entsprechende Azoderivat entsteht.

0,127 g gaben 15,8 ccm N bei 23° und 733 mm.

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. N 13,95 Gef. 13,93%.

α-Benzenylphenyl-p-tolylhydrazidin,

$$\begin{matrix} C_7H_7 . N—NH_2 \\ | \\ C_6H_5 . C : NC_6H_5 \end{matrix}$$

wird durch Ammoniak (s. oben) zunächst meist ölig gefällt; es krystallisiert aus Petroläther, in dem es ziemlich schwer löslich, in langen, farblosen Nadeln, die bei 109°—110° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die Verbindung besitzt gegenüber dem Isomeren stark basische

Eigenschaften, ist ungleich beständiger gegen oxydierende Agentien und reagiert mit salpetriger Säure unter Eliminierung der Aminogruppe.

0,1404 g gaben 17,7 ccm N bei 22° und 744 mm.

$C_{20}H_{19}N_3$. Ber. N 13,95 Gef. 14,28%.

Aus 5 g Benzanilidimidchlorid erhielten wir 0,4 g der α- und 0,7 g der β-Verbindung. Die Ausbeute ist also keineswegs günstig, sie hängt übrigens auch sehr von der Qualität des angewandten Imidchlorids ab.

o-Tolylhydrazin und Benzanilidimidchlorid

liefern unter den oben angegebenen Bedingungen nur Spuren der stärker basischen α-Verbindung, von dem β-Benzenyl-phenyl-tolylhydrazidin, $C_7H_7.NH.NH.C(C_6H_5):NC_6H_5$, wurden aus 5 g Imidchlorid 1,6 g gewonnen. Aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Prismen, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 134° bis 136° gefunden wurde. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Gegenwart von Quecksilberoxyd wie die der p-Verbindung braunrot.

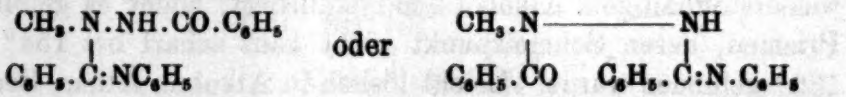
0,1574 g gaben 20 ccm N bei 23° und 741 mm.

$C_{20}H_{19}N_3$. Ber. N 13,95 Gef. 14,28%.

Methylhydrazin und Benzanilidimidchlorid.

Da Methylhydrazin in Äther fast unlöslich, so ist man gezwungen in Alkohol zu arbeiten. 8,4 g Methylhydrazinsulfat wurden mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die Base mit der berechneten Menge konz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und das entstandene Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol möglichst vollständig zur Ausscheidung gebracht. Die so gewonnene Lösung des Hydrazins ließen wir nun aus einem Tropftrichter langsam in die ätherische Lösung des Chlorids unter Rühren und Kühlen einfließen. Nachdem die Flüssigkeit dann noch 1—2 Stunden lang gestanden, wurden ihr die basischen Bestandteile durch verdünnte Salzsäure entzogen, wobei im Äther wesentlich nur Benzanilid blieb. Der salzsaure Auszug lieferte mit überschüssigem Natriumacetat eine

Fällung, die sich als Diphenylbenzenylamidin erwies; beim Übersättigen mit Ammoniak fiel noch ein weiteres Quantum dieser Base als gelbliche Masse nieder. Als wir nunmehr festes Ätzkali in die Flüssigkeit brachten, kam eine halbfeste, beim Schütteln sich zusammenballende und bald krystallinisch werdende Masse zur Abscheidung, die aus siedendem, absolutem Alkohol in glänzenden, wasserhellen Nadeln anschoß. Die Substanz erweichte gegen 185° und schmolz bei 185°—186° zu einem gelben Öl. Löslich in siedendem Alkohol, auch nicht unerheblich in Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat wird aus Alkohol durch Äther ölig abgeschieden; es reagiert nicht mit Natriumnitrit. Nach dem Verhalten und den Daten der Analyse zu urteilen, haben wir in dem Reaktionsprodukt die Benzoylverbindung des erwarteten Hydrazidins



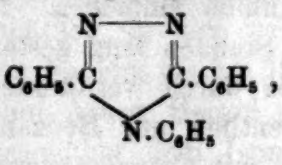
vor uns. Zur Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten wäre das bereits bekannte α-Benzoylmethylhydrazin[1]) mit dem Imidchlorid in Reaktion zu bringen und festzustellen, ob das Reaktionsprodukt identisch ist mit obigem oder nicht. Der Versuch ist leider bisher unterblieben, da der eine von uns die Arbeit abbrechen mußte.

0,1832 g gaben 0,0701 g H_2O und 0,3729 g CO_2.
0,1576 g gaben 17,8 ccm N bei 22° und 745 mm.

$C_{21}H_{19}ON_3$.	Ber.	H 5,77	C 76,59	N 12,76%
	Gef.	H 5,84	C 76,35	N 12,81 „.

Hydrazin und Benzanilidimidchlorid.

6 g Chlorid, in eiskaltem absoluten Alkohol fein suspendiert, wurden mit 3 g Hydrazinhydrat zusammengebracht, wobei sich sofort ein gelblicher Krystallbrei, das Chlorhydrat des bereits bekannten 3.4.5-Triphenyltriazols,



[1]) Ber. 41, 3288.

abschied. Durch Behandeln mit Wasser wird das Salz zerlegt, die zurückbleibende Base wird aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmp. 291° erhalten, die kaum von Äther und Benzol, schwer von Alkohol und Chloroform, am besten von Eisessig aufgenommen werden. Die Base bildet ein Platinsalz von rotgelber Farbe.

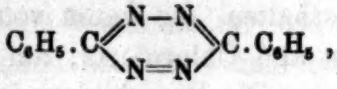
0,1224 g gaben 15,7 ccm N bei 17° und 734 mm.

$C_{20}H_{15}N_3$. Ber. N 14,14 Gef. 14,58%.

Zur Identifizierung suchten wir das Triphenyltriazol nach der Methode von Pellizari und Alciatore (a. a. O.) durch Erhitzen von Dibenzhydrazid und Anilin darzustellen — die Vorschrift, hierbei die Temperatur auf 290° zu steigern, ist wohl eine irrtümliche, da das Anilin dann natürlich abdestilliert —, fanden jedoch das Triazol in der Reaktionsmasse nicht vor. Erhält man jedoch Dibenzoylhydrazid mit überschüssigem Anilin (2 Mol.) bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (oder Phosphorpentachlorid) etwa $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluß bei schwachem Sieden, so entstehen reichliche Mengen der gewünschten Verbindung. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird durch Behandeln mit Natronlauge von Phosphorsäure und Hydrazid befreit und das zurückbleibende Triazol wie oben mittels Eisessig gereinigt.

Wird die bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Hydrazin nach der Abscheidung des Triphenyltriazols erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und mit Äther extrahiert, so liefert der ätherische Auszug beim Verdunsten ein Gemenge von farblosen und roten Krystallen, von denen erstere sich noch als Triphenyltriazol erwiesen. Die rote Substanz bleibt beim Behandeln des Gemenges mit alkoholischer Salzsäure zurück; sie löst sich leicht in Benzol und krystallisierte daraus in prächtig roten, wohlausgebildeten, quadratischen Plättchen vom Schmp. 192°, die sich in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht lösten. Leider blieb die Ausbeute auch bei wiederholten Versuchen der Darstellung eine sehr minimale, jedoch zweifeln wir nach den Eigenschaften des Körpers sowie nach einer allerdings mit nur wenig Substanz ausgeführten Stickstoffbestimmung (bei der zuguterletzt während des Durchleitens der Kohlensäure das

Rohr noch einen Defekt erhielt) nicht, daß das zuerst von Pinner[1]) dargestellte Diphenyltetrazin,

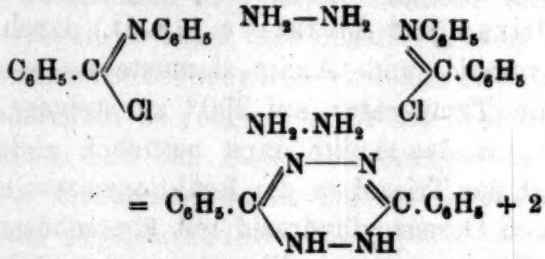


vorliegt.

0,077 g gaben 15,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. N 23,93 Gef. 23,28%.

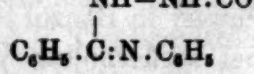
Die Bildung dieser Verbindung aus Benzanilidimidchlorid und Hydrazin leuchtet ohne weiteres ein:



Das Dihydrotetrazin wird aber leicht — schon durch den Luftsauerstoff — zum Tetrazin oxydiert.

Semicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

Werden die Komponenten in eiskaltem Alkohol zusammengebracht, so kommt zunächst etwas Benzanilid in den bekannten glänzenden Blättchen zur Abscheidung. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, saugt vom Benzanilid ab und neutralisiert nun vorsichtig mit Ammoniak, wobei eine voluminöse, bei kräftigem Schütteln krystallinisch werdende Masse ausfällt. Das Produkt bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen, die unscharf gegen 189° unter Aufschäumen (Ammoniakentwicklung) schmelzen, sich schwer in Benzol und kaum in Äther lösen. Es liegt zweifellos das erwartete Derivat des Semicarbazids, das Benzenylcarbamidophenylhydrazidin,



vor, obwohl die Stickstoffbestimmungen keine gut stimmenden Zahlen lieferten; wir führen dies jedoch darauf zurück, daß

[1]) Ber. 26, 2133.

die Base schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol partiell Ammoniak verliert und ihr deshalb etwas von dem gleich zu erwähnenden Triazolderivat beigemengt ist. Für die oben angegebene Konstitution, also die eines α-Hydrazidins, spricht auch der Umstand, daß die Verbindung leicht zum entsprechenden Azokörper oxydiert wird. Erwärmt man nämlich die alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd, so wird letzteres bald reduziert, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt und auf Zusatz von Wasser die Azoverbindung in orangegelben, blättrigen Krystallen (gefiederte Blätter) ausfällen läßt.

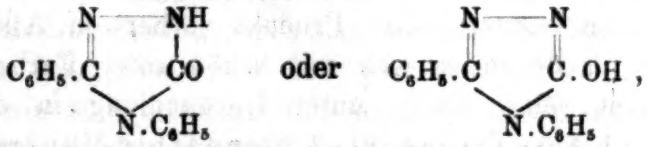
Das salzsaure Salz der Base, das aus Alkohol, in dem es leicht löslich, in farblosen Prismen ausfällt und in Wasser beständig ist, gab bei der Analyse gut stimmende Daten.

0,194 g gaben 0,0964 g AgCl.
0,1718 g gaben 28,5 ccm N bei 18° und 751 mm.

$C_{14}H_{14}ON_4.HCl$.	Ber.	Cl	12,18	N	19,27 %
	Gef.	Cl	12,28	N	19,18 „ .

Wird das vorstehende Hydrazidin im Paraffinbade auf 200° erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet, die übrigens schon gegen 120° deutlich bemerkbar, und löst man die Schmelze nun in Eisessig, so schießt beim Erkalten

3.4-Diphenyldihydrotriazolon,



in farblosen, verfilzten Nadeln an, die bei 254°—256° schmelzen. Es erweist sich der angegebenen Formel entsprechend als eine schwache Säure, die schwer von Alkohol, kaum von Äther, in größerer Menge nur von Eisessig aufgenommen wird.

0,1528 g gaben 0,3928 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.
0,1614 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 748 mm.

$C_{14}H_{11}ON_3$.	Ber.	C	70,88	H	4,64	N	17,72 %
	Gef.	C	70,11	H	5,05	N	17,95 „ .

Thiosemicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

Das Chlorid wirkt auf Thiosemicarbazid in Alkohol in der Kälte ebenfalls sofort ein; die Flüssigkeit färbt sich gelb,

nimmt den Geruch nach Benzoesäureäthylester an und scheidet nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 290° schmolzen, sich schwefelfrei und identisch erwiesen mit 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser wesentlich nur noch Benzanilid gefällt.

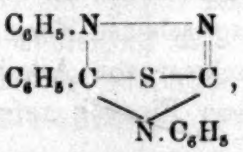
Diphenylthiosemicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

Gießt man die Lösung des Semicarbazids und die des Chlorids in siedendem Benzol zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv gelb. Nach kurzer Zeit fällt ein gelbes, mikrokrystallines Produkt aus, das sich als das Chlorhydrat einer roten Base erwies, entstanden durch Vereinigung gleicher Moleküle Chlorid und Semicarbazid unter Austritt von Anilin. Das Salz krystallisiert aus Alkohol, in dem es sich bei Siedetemperatur ziemlich leicht löst, in glänzenden, citronengelben Nadeln, die über 290° schmelzen.

0,1583 g gaben 0,0602 g AgCl.
0,118 g gaben 11,7 ccm N bei 4° und 723 mm.

$C_{20}H_{16}N_3SCl$.	Ber.	Cl	9,71	N	11,49 %
	Gef.	Cl	9,40	N	11,62 „ .

Die alkoholische Lösung des Chlorids färbt sich mit Ammoniak rot, worauf die Base bald als ziegelrotes Produkt sich abzuscheiden beginnt. Das Produkt verliert in Alkohol wie in Äther, in denen es sich mit schön roter Farbe löst, in kurzer Zeit seine Farbe unter Umwandlung in das nicht basische 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothiodihydro-1.2.4-triazol,

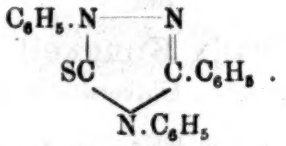


das aus Chloroform-Alkohol in lebhaft glänzenden, schwach gelblichen, derben Nadeln oder Prismen sich absetzt, die den von Kamphausen und S. Schneider (a. a. O.) angegebenen Schmp. 315° zeigen.

Beim Verdunsten der von obengenanntem Salz befreiten benzolischen Reaktionsflüssigkeit setzen sich farblose Krystalle in reichlicher Menge ab, die aus Alkohol in feinen Nadeln

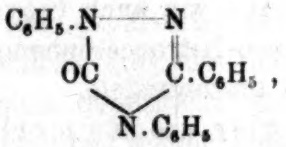
vom Schmp. 190° anschießen. Aus den eingangs dargelegten Gründen müssen wir die Verbindung ansprechen als

1.3.4-Triphenyl-5-thio-1.2.4-triazolon,



Die Substanz ist identisch mit dem von Busch und Holzmann (a. a. O.) durch Oxydation des Benzyliden-α-diphenylthiosemicarbazons gewonnenen Körper. Wie wir uns bei der nochmaligen Darstellung des Produktes nach dem genannten Verfahren überzeugten, kann man die Oxydation der Benzylidenverbindung mit Eisenchlorid übrigens ohne Gefahr auch bei einer Temperatur von 60°—70° vornehmen, wobei man den Vorteil hat, mit viel geringeren Mengen Alkohol auszukommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren fanden wir auch hier den Schmp. bei 189°—190°, er liegt also in Wirklichkeit um wenige Grade höher, als Busch und Holzmann angegeben haben.

Wird das Triazolon in Benzol mit überschüssigem Quecksilberoxyd 2 Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt, so findet vollkommene Entschwefelung statt. Nachdem der Rohrinhalt filtriert und das Quecksilbersulfid wiederholt mit größeren Mengen Benzol ausgekocht, fällt beim Abdestillieren des Solvens das Entschweflungsprodukt in feinen, verfilzten Nadeln aus, deren Schmp. bei 218°—219° gefunden wurde. Die Eigenschaften wie eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung lassen an der Identität des Körpers mit dem bekannten 1.3.4-Triphenyltriazolon,



nicht zweifeln.

0,1995 g gaben 24 ccm N bei 21° und 744 mm.

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. N 13,42 Gef. 13,40%.

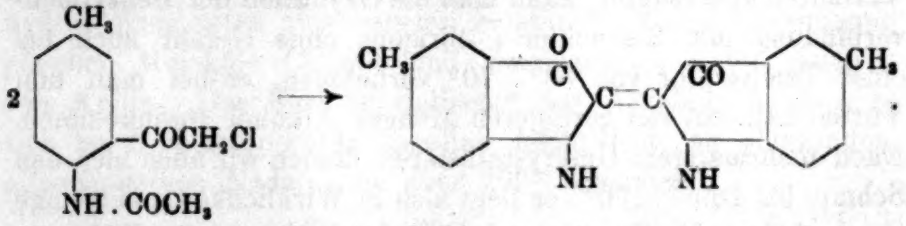
Über einige neue Derivate des Indigos;

von

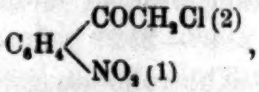
Franz Kunckell.

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Vor einem Jahre[1]) habe ich an dieser Stelle schon über dasselbe Thema berichtet. Hier schrieb ich über Verbindungen, die $NH.COCH_3$ o-ständig zum Chloracetylrest haben. Diese Substanzen gehen beim Kochen mit verdünnter Lauge und kräftigem Schütteln in Indigo über:



Ich habe so den Dimethyl-, den Tetramethylindigo und einige andere verwandte Verbindungen erhalten. Bei der Fortsetzung dieser Arbeit ist es mir nun auch gelungen, eine NO_2-Gruppe, die zum Chloracetylrest o-ständig war, zu reduzieren, ich habe so viele andere Indigoderivate erhalten. Engler und Emmerling[2]) haben zuerst das o-Nitroacetophenon,



zum Indigo zu reduzieren versucht; sie wollten auch durch Zinkstaub und Natronkalk geringe Mengen Indigo beobachtet haben.

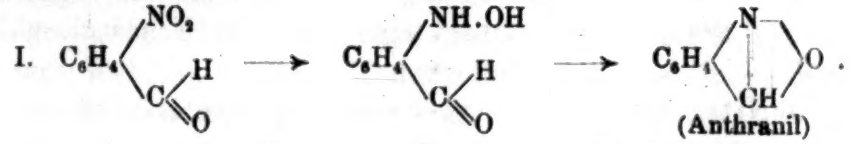
Sowohl Wichelhaus wie auch Gevekoht[3]) und mir ist es nicht gelungen, reines o-Nitroacetophenon durch reduzierende Agentien in Indigblau umzuwandeln.

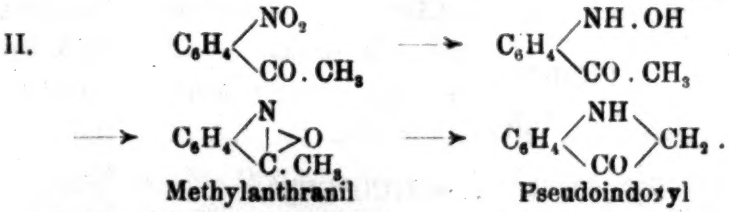
Später haben Engler und Emmerling[4]) ihre Versuche, reines o-Nitroacetophenon in Indigoblau überzuführen, wieder aufgenommen und genau die Bedingungen angegeben, unter denen tatsächlich eine Bildung des Farbstoffes stattfindet. Die einzelnen Phasen der Engler-Emmerlingschen Synthese

---

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 436 und 517. [2]) Ber. 3, 885.
[3]) Ber. 9, 1106. [4]) Ber. 28, 309.

liegen nunmehr, wie Bamberger[1]) bewiesen, klar zutage. Das o-Nitroacetophenon wird zunächst durch Zinkstaub und Natronkalk zum Hydroxylaminoacetophenon bzw. dessen Anhydrid, dem Methylanthranil, reduziert. Es bildet diese Reaktion das völlige Analogon zu der Bildung des Anthranils, dem Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds aus o-Nitrobenzaldehyd durch gelinde Reduktion:





Obiges Methylanthranil lagert sich unter dem Einfluß erhöhter Temperatur zu Pseudoindoxyl um und letzteres geht durch Oxydation in Indigo über. Hieraus erhellt klar, weshalb eine direkte Bildung von Indigoblau aus o-Nitroacetophenon durch Zink und Essigsäure ausgeschlossen ist; es fehlt die zur Umlagerung des intramediär entstehenden Methylanthranils zum Pseudoindoxyl notwendige hohe Temperatur.

4-Acetamino-p-methyl-o-chlor-m-chloracetophenon, $C_6H_2.(\underset{1}{CH_3}).(\underset{3}{Cl}).(\underset{4}{NH.CO.CH_3}).(\underset{6}{CO.CH_2Cl})$.

Zur Darstellung dieses Chlorketons gab ich 12 g m-Chlor-p-acettoluid mit 40 g trockenem Schwefelkohlenstoff und 20 g Chloracetylchlorid in einen Kolben und fügte im Verlauf einer halben Stunde 35 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Im intensiven Sonnenlicht ging die Reaktion während einer Dauer von 5—6 Stunden quantitativ vor sich. Die organische Aluminiumdoppelverbindung, welche eine dunkelrote Farbe angenommen hat, zersetzt sich nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs durch Eingießen in salzsäurehaltiges, mit Eisstücken gekühltes Wasser.

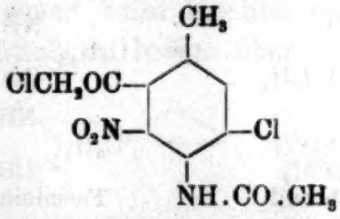
[1]) Ber. 36, 1613. Das m-Chlor-p-acettoluid stellten mir in liebenswürdiger Weise die Höchster Farbwerke zur Verfügung. An dieser Stelle erlaube ich mir, den Farbwerken bestens zu danken. Kunckell.

Das Chlorketon schied sich in Form gelbgefärbter Flocken aus, diese wurden abfiltriert, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so weiße Nadeln, die bei 129° schmolzen, sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform lösten, aber unlöslich in Ligroin und Petroläther waren.

0,1042 g gaben 0,1364 g AgCl.

$C_9H_9NOCl_2$. Cl Ber. 32,57 Gef. 32,37 %.

5-Nitro-6-chloracetyl-3-chlor-p-acettoluid,

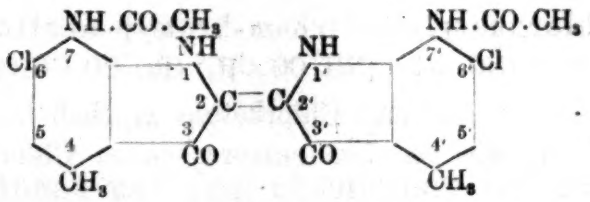


Beim vorsichtigen Eintragen vorgenannten Ketons in abgekühlte rauchende Salpetersäure und sofortiges Eingießen der rotbraunen, sich ziemlich stark erwärmenden Lösung unter Umrühren in $1^1/_2$ Liter Eiswasser erhielt ich gelbe Flocken, durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol bekam ich gelbe, feine Krystallnadeln von seidenartigem Glanz, die bei 198° bis 199° schmolzen. Dieses Nitroderivat ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer dagegen in Wasser, Äther und Ligroin.

0,1503 g gaben 0,1408 g AgCl.

$C_{11}H_{10}N_2O_4Cl$. Ber. Cl 23,28 Gef. 23,17 %.

5 g des vorgenannten substituierten o-Nitroacetophenons wurden in 100 g 30prozent. Essigsäure gelöst, einige Stückchen granulierten Zinks hinzugefügt und unter häufigem Umrühren mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit grünlich, dann blau, und es schied sich allmählich der Farbstoff in blauen Flocken an der Oberfläche ab. Dieser Indigo besitzt dunkelblaue Farbe und löst sich mit derselben Farbe in Anilin, Chloroform und Eisessig; in den letzten beiden Lösungsmitteln allerdings nur wenig. Es war durch diese Reduktion der 4,4′-Dimethyl-6,6′-dichlor-7,7′-diacetaminoindigo entstanden:



Rauchende Salpetersäure löst diesen Indigo in geringer Menge mit smaragdgrüner Farbe. Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Xylol lösen ihn nicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn leicht mit dunkelblauer Farbe, letztere geht beim langsamen Verdünnen mit Wasser in Grünblau über; weiteres Verdünnen veranlaßt die allmähliche Abscheidung des Farbstoffs in blauen Flocken.

0,1010 g gaben 0,0611 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_4N_4Cl_2$. Ber. Cl 15,01 Gef. 14,95 %.

Auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, erhielt ich auch das

Chloracetyl-m-brom-p-acettoluid[1]),

$C_6H_2(\underset{6}{CO.CH_2Cl}).(\underset{1}{CH_3}).(\underset{3}{Br}).(\underset{4}{NH.CO.CH_3})$,

in derben Krystallen vom Schmp. 132°—133°; diese Substanz löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, ist aber unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0,2002 g gaben 0,2202 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2NClBr$. Ber. Cl + Br. 37,9 Gef. 38,3 %.

Die freie Base, das

Chloracetyl-m-brom-p-toluidin,

$(C_6H_2).(\underset{4}{NH_2}).(\underset{1}{CH_3}).(\underset{3}{Br}).(\underset{6}{COCH_2Cl})$,

bildet feine, schwach gelbe Nädelchen, die sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform lösen und bei 116° schmelzen. Der Körper riecht stark fäkalartig.

0,1260 g gaben 0,1603 g AgCl + AgBr.

$C_9H_9ONClBr$. Ber. Cl + Br 44,0 Gef. 44,32 %.

Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei 185°.

0,1011 g gaben 0,1602 g 2 AgCl + AgBr.

$C_9H_{10}ONCl_2Br$. Ber. Cl_2 + Br 50,0 Gef. 50,36 %.

---

[1]) Das m-Brom-p-acettoluid, Schmp. 117,5°, erhielt auch A. Hand, Ann. Chem. 234, 155.

6-Chloracetyl-5-nitro-m-brom-p-acettoluid,
$C_6H.(NO_2).(Br).(NH.CO.CH_3).(Br).CO.CH_2Cl$.

Die Nitrierung obigen Chlorketons geschah in genau derselben Weise, wie bei dem entsprechenden Chlorderivat angegeben.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet dieser Nitrokörper zarte, hellgelbe Nädelchen, die bei 222° schmelzen. Alkohol, Chloroform, Essigsäure und Benzol lösen dieselben leicht, Äther und Schwefelkohlenstoff dagegen sehr schwer.

0,1802 g gaben 0,1722 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_{10}O_4N_2ClBr$. Ber. Cl + Br 33,04 Gef. 33,29%.

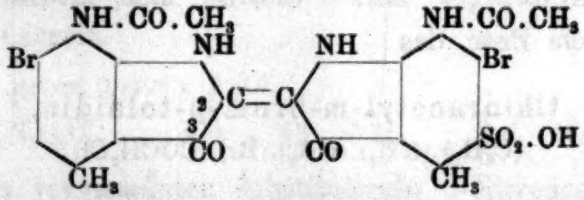
4,4′-Dimethyl-6,6′-dibrom-7,7′-diacetaminoindigo.

Die Darstellung dieses Indigos gelang mir ebenfalls leicht durch Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung, wie bei dem entsprechenden Chlorderivat angegeben. Die Farbe dieses Farbstoffes ist dunkelblau und die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie beim Chlorindigo.

0,1450 g gaben 0,0960 g AgBr.

$C_{22}H_{18}O_4N_2Br$. Ber. Br 28,47 Gef. 28,14%.

Löst man diesen Indigo in konz. kalter Schwefelsäure und gießt diese Lösung in viel Eiswasser, so scheidet sich die Monosulfonsäure:



des Indigos in dunkelblauen Flocken aus, die sich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol mit blauer Farbe löst; Chloroform löst diese Verbindung blaugrün und Anilin intensiv grün.

0,1060 g gaben 0,0620 g AgBr.
0,2102 g gaben 0,0801 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}O_7N_4Br_2S$.	Ber.	Br 24,90	S 4,98%
	Gef.	Br 24,92	S 5,15 „.

Über viele neue Indigoderivate, die ich schon hergestellt habe, werde ich in kurzer Zeit berichten.

Rostock, Ende Dezember 1913.

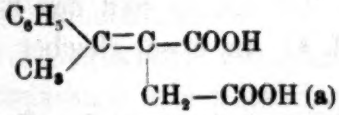
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Ungesättigte Säuren aus Cyklopentanon und Bernsteinsäureester;

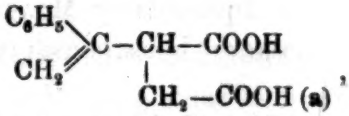
von

Hans Stobbe.

Bei der Kondensation von Arylalkylketonen mit Bernsteinsäureester[1]) entstehen γ-disubstituierte Itaconsäuren und Alkylenbrenzweinsäuren in relativ sehr verschiedener Ausbeute. Aus Acetophenon zur Hauptsache zwei stereoisomere γ-Methyl-γ-phenylitaconsäuren und wenig γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure

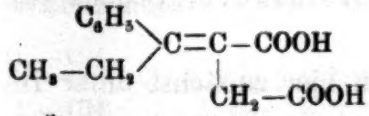


und



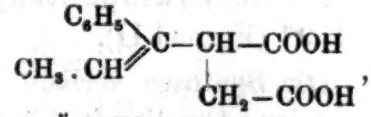
(a),

aus Propiophenon geringe Mengen der stereoisomeren Itaconsäuren und viel γ-Äthyliden-γ-phenylbrenzweinsäure



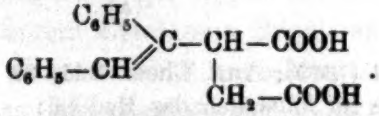
γ-Äthyl-γ-phenylitaconsäuren

und



γ-Äthyliden-γ-phenylbrenzweinsäure,

aus Desoxybenzoin keine Itaconsäuren, sondern nur die γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure

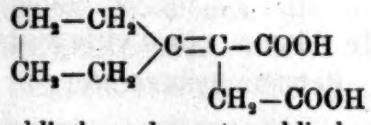


Schon allein aus diesen Beispielen folgt, daß der Bernsteinsäureester mit methylhaltigen Ketonen vornehmlich Itaconsäuren (β,γ-Säuren in bezug auf das a-Carboxyl), mit methylen-

[1]) Ber. **26**, 2312 (1893); **28**, 3191 (1895); Ann. Chem. **282**, 280 (1894); **308**, 67 (1899); **321**, 83 (1902).

haltigen Ketonen dagegen vornehmlich Alkylenbrenzweinsäuren (γ,δ-Säuren in bezug auf das a-Carboxyl) bildet.

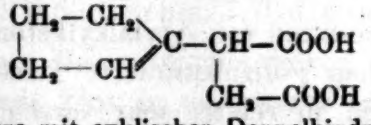
Hiernach durfte man erwarten, daß aus cyklischen Ketonen und Bernsteinsäureester ebenfalls beide Kategorien von Säuren entstehen würden[1]), aus Cyklopentanon also sowohl eine β,γ-Säure vom Itaconsäuretyp



I.

(Säure mit semicyklischer oder extracyklischer Doppelbindung)

als auch eine γ,δ-Säure vom Alkylenbrenzweinsäuretyp



II.

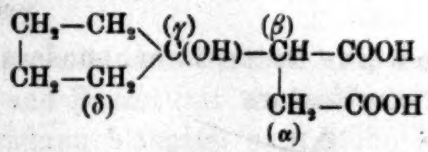
(Säure mit cyklischer Doppelbindung).

Diese Voraussetzung hat sich bestätigt. Man erhält bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch äquimolarer Mengen des Ringketons und des Esters zwei isomere Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$ in etwa gleicher Ausbeute,

1. die Cyklopentyliden-bernsteinsäure[2]), Schmp. 205°—207° (Formel I),

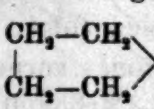
2. die Cyklopentenyl-bernsteinsäure, Schmp. 157° bis 159° (Formel II).

Die Synthese verläuft also auch hier zunächst unter Bildung einer Oxydicarbonsäure,



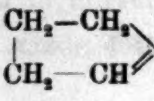
[1]) Ber. 32, 3354 (1899); Ann. Chem. 321, 93 (1902).

[2]) Ich bezeichne im folgenden das Radikal:



mit Cyklopentyliden-

und das Radikal



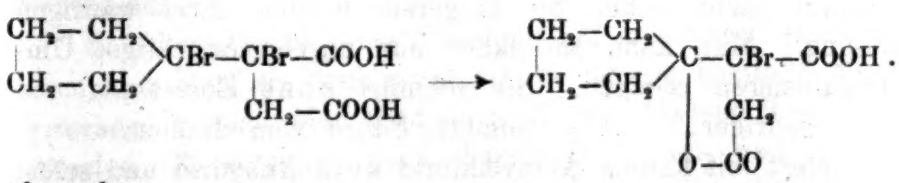
mit Cyklopentenyl-.

deren Hydroxyl einmal mit dem β-, das andere Mal mit dem δ-Wasserstoffatom als Wasser austritt. Andere isomere Säuren, etwa Stereoisomere, die ja ohnehin nach beiden Formeln nicht zu erwarten sind, wurden nicht aufgefunden.

Die Konstitution der beiden Säuren wurde nach Methoden ermittelt, die für die Konstitutionsaufklärung der Itacon- und Alkylenbrenzweinsäuren erprobt worden sind.

I. Die Cyklopentylidenbernsteinsäure schmilzt unter stürmischer Zersetzung wie alle anderen γ-substituierten Itaconsäuren und gibt auch, wie diese, mit kaltem Acetylchlorid leicht ein Anhydrid. Bei vorsichtiger Oxydation mit der auf Abgabe von drei Atomen Sauerstoff berechneten Menge 2prozent. Permanganatlösung liefert die Säure Cyklopentanon, das mittels seines Semicarbazons identifiziert wurde, ferner etwas Malonsäure und in der Hauptsache Essigsäure und Oxalsäure. Der Spaltungsvorgang führt also zu demjenigen Ketone, das zum Aufbau der Verbindung gedient hat, und zu Oxalessigsäure, die der weiteren Hydrolyse in die niedermolekularen Säuren anheimfällt.

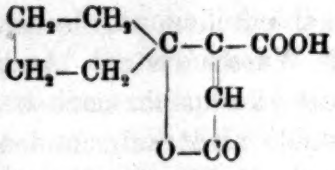
In Gegenwart von Wasser addiert die Cyklopentylidenbernsteinsäure sehr leicht Brom unter Bildung eines Dibromids, das spontan unter Verlust von Bromwasserstoff in eine Bromlactonsäure, das Monolacton der β-Brom-β-(1-oxycyklopentyl)-bernsteinsäure



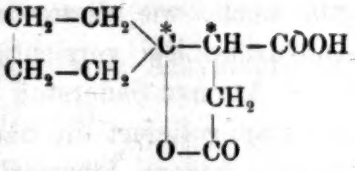
übergeht.

Diese Lactonsäure hat den Typus der Bromparaconsäuren; sie verliert bei mäßigem Erwärmen Bromwasserstoff und liefert beim Kochen mit Wasser eine ungesättigte Lactonsäure der Aconsäurereihe, das Monolacton der 1-Oxycyklopentylfumarsäure[1]),

[1]) Diese Säure ist als Fumarsäurederivat angesprochen, weil in dem räumlichen Modelle dieser Formel die Carboxylgruppe und das Carbonyl des Lactonringes sich in Cis-trans-Stellung an der Ebene der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome befinden.



Bei der Reduktion der Bromlactonsäure, sowie bei der Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf die Cyklopentylidenbernsteinsäure bildet sich eine gesättigte, bromfreie Lactonsäure, das Monolacton der 1-Oxycyklopentylbernsteinsäure,



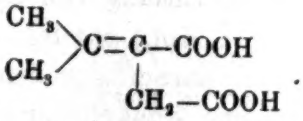
Diese Formel enthält (wie die der Bromparaconsäure) zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (*). Es könnten also, da nur optisch inaktive Verbindungen in Betracht kommen, zwei stereoisomere Lactonsäuren, eine spaltbare (racemische) und eine nicht spaltbare, existieren. Solche Isomeren sind jedoch in diesem Falle nicht beobachtet worden. [Man vergleiche hierzu die drei stereoisomeren Lactonsäuren der folgenden Abhandlung, ferner auch die Cis- und die Trans-Methylphenyl-β-bromparaconsäuren.[1])]

II. Die Cyklopentenylbernsteinsäure (Formel II) verharzt leicht, schon bei längerem Kochen ihrer wäßrigen Lösung. Man kann sie daher nur durch vorsichtiges Umkrystallisieren reinigen. Sie schmilzt ohne Zersetzung und weit niedriger, als die isomere Säure vom Itaconsäuretyp. Sie liefert mit kaltem Acetylchlorid kein Anhydrid und selbst bei mäßiger Oxydation mit Permanganat kein Cyklopentanon. Ihr Verhalten gleicht also ganz dem der Alkylenbrenzweinsäuren. Der Oxydationsvorgang führt zu einer vollkommenen Spaltung, als deren Produkte nur Essigsäure und eine geringe Menge einer bei 132° schmelzenden Säure (keine Malonsäure) beobachtet wurden.

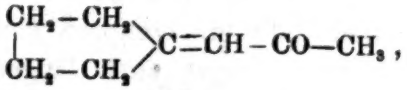
Die beiden isomeren Säuren entstehen, wie bereits erwähnt, bei der Synthese zu ungefähr gleichen Anteilen. Ihre Gesamt-

[1]) Ann. Chem. 308, 75, 129 und 139 (1899).

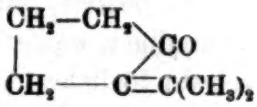
ausbeute ist jedoch gering; das Hauptprodukt der Reaktion sind harzige Stoffe. Das Carbonyl des Cyklopentanons reagiert nur gezwungen mit dem Methylen des Bernsteinsäureesters. Es ist viel weniger reaktiv als das Carbonyl acyklischer Ketone. Aceton und Bernsteinsäureester geben reichliche Ausbeuten[1]) an Teraconsäure oder Dimethylitaconsäure,



Mit diesen Tatsachen stehen im besten Einklang die Beobachtungen Wallachs[2]), nach denen Aceton und Cyklopentanon (gleich vielen anderen pentacyklischen Ketonen) im Beisein alkoholischen Natriumäthylats kein extracyklisches Keton



sondern ein intracyklisches Keton



bilden. Stehen das Carbonyl des pentacyklischen Ketons und das Carbonyl des Acetons in Konkurrenz, so zeigt sich das letztere an Reaktivität überlegen, genau so wie bei meinen Synthesen.

So überzeugend diese Parallele auf den ersten Blick erscheint, so darf sie doch nicht als die einzige Deutung dieser Vorgänge gelten. Man wird auch die verschiedene Reaktivität der den CO-Gruppen benachbarten Methylen- und Methylgruppen zu berücksichtigen haben, die sich ja schon in der leichter oder schwerer erfolgenden Selbstkondensation cyklischer[3]) oder acyklischer Ketone äußert. Durch die leichte Selbstkondensation des Cyklopentanons geht ja ohnehin schon ein großer Teil der cyklischen Reaktionskomponente verloren.

[1]) Ber. 26, 2316 (1893); 36, 197 (1903); Ann. Chem. 282, 287 (1894).
[2]) Ann. Chem. 394, 362 (1912).
[3]) Wallach, Ber. 29, 2963 (1896).

Experimentelles.

(Nach Versuchen von **Arthur Zitscher**.)

Ausführung der Synthese.

Bei der Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylates (2 Mol.) auf eine absolut ätherische Lösung von Cyklopentanon (1 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) entsteht nach achttägiger Eiskochsalzkühlung und nach darauffolgendem mehrtägigen Stehen bei Zimmertemperatur eine dunkelbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu einem Salzbrei erstarrt. Da die Salze sich nicht gut filtrieren ließen, wurde die ganze Reaktionsmasse bis zur Lösung der Salze mit Wasser versetzt und die wäßrig-alkalische und die ätherische Lösung voneinander getrennt. Beim Ansäuern der wiederholt mit Äther extrahierten alkalischen Flüssigkeit fällt ein Gemisch von Säuren aus, das anfangs sirupös bleibt und erst nach längerer Zeit Krystalle ausscheidet. Die Krystalle werden auf Tontellern von den sirupös gebliebenen Anteilen befreit, mit wenig kaltem Äther extrahiert und die rückständigen weißen Massen durch siedendes Chloroform in die schwer lösliche Cyklopentylidenbernsteinsäure und die leichter lösliche Cyklopentenylbernsteinsäure zerlegt.[1])

Die sirupösen Anteile, teils wohl Estersäuren, wurden mit Barytwasser gekocht und aus den dabei resultierenden, verschieden löslichen Baryumsalzen noch geringe Mengen der Cyklopentylidenbernsteinsäure, sonst aber nur schwarze harzähnliche Massen gewonnen. Die letzteren bilden den Hauptteil der Reaktionsprodukte.

In der ätherischen Flüssigkeit, die zur Extraktion des obigen krystallinischen Säuregemisches gedient hatte, war noch etwas Cyklopentylidenbernsteinsäure, dann aber auch die bei 131°—132° schmelzende Säure $C_{14}H_{18}O_4$ enthalten, die bereits Ber. 32, 3356 (1899) erwähnt wurde. Die letztere ist nach den Untersuchungen von **Richard Fischer**[2]) aller Wahrscheinlichkeit nach eine Monolaktonsäure, weil sie bei der

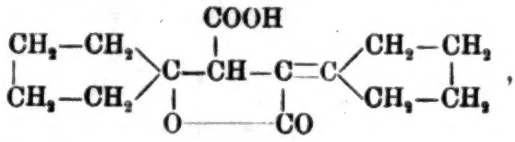
[1]) Über die Einzelheiten des Trennungsverfahrens vgl. **Arthur Zitscher**, Inaug.-Diss. Leipzig 1906, S. 26.

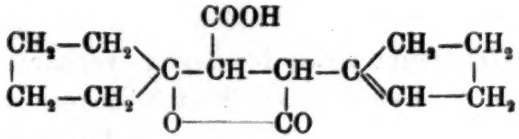
[2]) Dissertation Leipzig 1901, S. 50.

Titration einen sehr unscharfen Farbenumschlag zeigt, weil die dabei ermittelten Werte zwischen den für $C_{12}H_{16}(COOH)_2$ und $C_{13}H_{17}COOH$ berechneten liegen und weil schließlich die neutralen Lösungen ihres Kalksalzes beim Eindampfen saure Reaktion annehmen. Sie ist entstanden durch Kondensation von 2 Mol. Keton und 1 Mol. Ester mit anschließender Verseifung nach der Gleichung

$$2\,C_5H_8O + C_8H_{14}O_4 = C_{14}H_{18}O_4 + 2\,C_2H_6O\,.$$

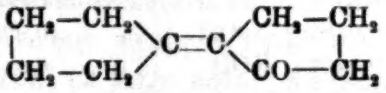
Ein solcher Vorgang kann nun so gedeutet werden, daß 2 Mol. Cyklopentanon direkt mit zwei Methylengruppen des Esters reagiert haben und daß dann durch nachfolgende einseitige Laktonisierung Verbindungen der Formeln



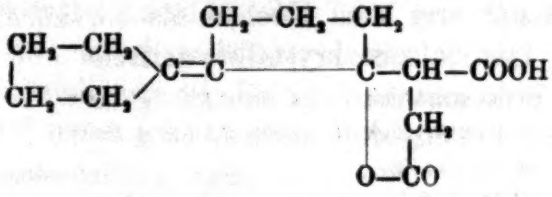


gebildet worden wären.

Oder da nach Wallach[1]) Cyklopentanon in Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat eine Selbstkondensation zu einem Bicyklopentenpentanon



erfährt, könnte wohl aus diesem auch, bei unseren Bedingungen gebildeten Ketone und dem Ester eine Verbindung der Formel

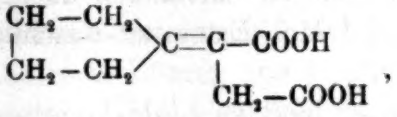


entstanden sein. Wir haben diese Verhältnisse nicht näher untersucht, da die Verbindung einerseits nur in sehr geringer Menge auftrat, und ihre Ausbeuten auch durch veränderte

[1]) Ber. 29, 2963 (1896).

Versuchsbedingungen nicht zu erhöhen waren, und da uns andererseits nur daran lag, die Verbindungen vom Itacon- und Alkylenbrenzweinsäuretyp eingehend zu studieren.

Cyklopentylidenbernsteinsäure,



krystallisiert aus Wasser in langen farblosen Nadeln, die bei 205°—207° unter starker Zersetzung schmelzen.

0,1405 g gaben 0,3017 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.
0,1333 g gaben 0,2860 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	58,70	58,56	58,52 %
H	6,52	6,41	6,42 „ .

Die Säure ist schwer löslich in den üblichen organischen Solventien und in kaltem Wasser. Sie ist gegen siedende 20prozent. Natronlauge recht beständig, verharzt aber im Beisein der isomeren Cyklopentenylbernsteinsäure unter gleichen Verhältnissen recht bald. Mit konz. Schwefelsäure zeigt die Säure keine Farbreaktion.

Titration:

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für $C_7H_{10}(COOH)_2$:
I. 0,0932 g Säure 0,0405 g NaOH	0,0405 g NaOH
II. 0,0661 g Säure 0,0288 g NaOH	0,0287 g NaOH
III. 0,0663 g Säure 0,0404 g KOH	0,0403 g KOH.

Baryumsalz, $C_9H_{10}O_4Ba$. Bleibt auf Zusatz von Chlorbaryum zur Natriumsalzlösung der Säure zunächst in Lösung und scheidet sich erst beim Kochen als ein körniger Niederschlag aus. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0,1664 g, exsiccatortrocken, gaben 0,1209 g $BaSO_4$.
6,1658 g, exsiccatortrocken, gaben 0,1206 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4Ba$:	Gefunden: I.	II.
Ba	42,95	42,72	42,77 %.

Anhydrid. Die getrocknete, fein gepulverte Säure löst sich in der zehnfachen Menge Acetylchlorid bei Zimmertemperatur in einigen Stunden mit schmutzig grüner Farbe

auf. Beim Abdunsten über Natronkalk hinterbleibt ein Öl, das allmählich zu kurzen, lanzettähnlichen Nadeln des Anhydrids erstarrt. Schmp. 53°—54° (aus Petroläther Sdp. bis 32°).

I. 0,1070 g gaben 0,2548 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
II. 0,1258 g gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

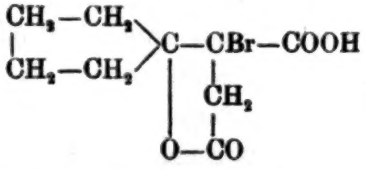
	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	65,06	64,94	64,82 %
H	6,02	6,25	5,95 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:	Gefunden:		
166	189	153	171

Das Anhydrid ist in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwerer löslich.

Einwirkung von Brom auf die Cyklopentylidenbernsteinsäure. — Bildung einer Bromparaconsäure [Monolakton der β-Brom-β-(1-oxycyklopentyl)-bernsteinsäure],



Die Cyklopentylidenbernsteinsäure (1 Mol.) wird in einem dickwandigen Gefäße mit wenig Wasser zu einer Paste verrieben und mit Brom (2 At.) unter fortwährendem Rühren versetzt. Augenblickliche Entfärbung des Halogens unter fühlbarer Erwärmung. Nach ca. einstündigem Stehen wird abfiltriert, der feste Anteil an der Luft getrocknet, in wenig Äther gelöst und mit Petroläther versetzt. Beim Eindunsten der Lösung krystallisiert die Bromlaktonsäure in Krusten aus, die gegen 170° unter sehr starker Zersetzung schmelzen.

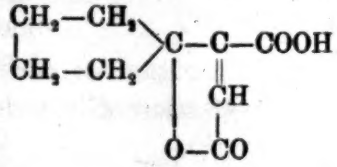
0,1322 g gaben 0,0928 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_4Br$:	Gefunden:
Br	30,42	29,87 %.

Beim Umkrystallisieren ist jede Erwärmung zu vermeiden, da die Bromlaktonsäure sonst Bromwasserstoff verliert und bromärmere Produkte (z. B. aus siedendem Benzol) auskrystalli-

sieren. — Die Säure ist in Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform und Benzol schwerer löslich.

Verhalten der Bromparaconsäure gegen siedendes Wasser. — Gewinnung einer Aconsäure (Monolakton der 1-Oxycyklopentylfumarsäure).

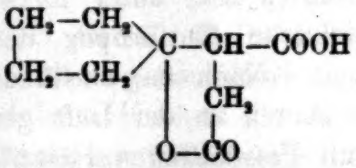


Bei längerem Kochen mit der 300fachen Menge Wasser spaltet die Bromparaconsäure den Bromwasserstoff vollständig ab. Man erhält die Aconsäure, die zunächst mit Äther extrahiert und dann aus wenig Wasser umkrystallisiert wird. Sie schmilzt bei 170° ohne Zersetzung, also bei derselben Temperatur wie die Bromparaconsäure, aus der sie gebildet wird.

I. 0,1296 g gaben 0,2802 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
II. 0,1328 g gaben 0,2878 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	59,34	58,97	59,10 %
H	5,49	5,79	5,66 „ .

Die Paraconsäure, $C_9H_{12}O_4$ (Monolacton der 1-Oxycyklopentylbernsteinsäure),



Darstellung. a) Durch Reduktion der Bromparaconsäure. Man suspendiert die Bromparaconsäure in Wasser und fügt in kleinen Portionen 4prozent. Natriumamalgam (die 50fache der für 2 At. Wasserstoff berechneten Menge) hinzu. Die gebildete Paraconsäure wird der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit mit Äther entzogen und aus Benzol umkrystallisiert. Glänzende Schuppen, die das Filter wie ein Silberspiegel überziehen, Schmp. 133°—134°.

0,1338 g gaben 0,2868 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	58,70	58,46 %
H	6,52	6,54 „ .

b) Durch Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf die Cyklopentylidenbernsteinsäure. Beim Schütteln von 1 g Dicarbonsäure mit 50 g einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure entsteht eine gelbliche Lösung, die mit Sodalösung fast neutralisiert und dann ausgeäthert wird. Der Ätherextrakt enthielt eine geringe Menge eines gelblichen Öles, wahrscheinlich ein Lacton. Die sodaalkalische Lösung lieferte beim Ansäuern die Paraconsäure.

0,1529 g gaben 0,3288 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	58,70	58,65 %
H	6,52	6,65 „ .

Oxydation der Cyklopentylidenbernsteinsäure.

Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 3 g Säure (1 Mol.) und 2,6 g Soda ($1^1/_2$ Mol.) in 600 g Wasser wurden unter dauerndem Rühren 2 prozent. Kaliumpermanganatlösung (5,2 g $KMnO_4$) zugetropft. Jeder einfallende Tropfen wurde unter Auftreten des Cyklopentanongeruches sofort entfärbt. Zur Isolierung des Ketons wurde der abgesaugte Braunsteinschlamm und das Filtrat bis zur Erschöpfung ausgeäthert und der erhaltene Extrakt (300 ccm) unter Zusatz von Alkohol (ca. 50 ccm) mit einer Lösung von 3,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,7 g Natriumacetat in 50 ccm Wasser stundenlang in der Maschine geschüttelt. Hierbei schied sich das Cyklopentanonsemicarbazon in farblosen Stäbchen aus. Gesamtausbeute 0,4 g. Schmp. 213°—215° (aus verdünntem Alkohol).

I. 0,1183 g gaben 0,2213 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
II. 0,1222 g gaben 32,4 g N bei 16,8° und 734 mm.

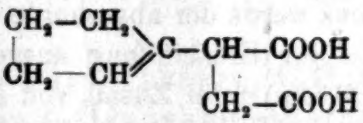
	Berechnet für $C_6H_{11}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
C	51,06	51,02	— %
H	7,80	7,44	— „
N	29,79	—	29,72 „ .

Die Maßnahme, das Keton direkt aus dem ätherischen Extrakt als Semicarbazon zu gewinnen, war geboten, weil bei

etwaigem vorherigen Eindunsten der Lösung das Keton mit den Ätherdämpfen verflüchtigt worden wäre. Da Wallach[1]) für das Semicarbazon den Schmp. 200°—205° angibt, haben wir diese Verbindung außerdem noch aus frisch destilliertem Cyklopentanon hergestellt, aber auch den obigen höheren Schmelzpunkt beobachtet.

Die vom Cyklopentanon befreite alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde stark eingeengt, mit Schwefelsäure versetzt, im Wasserdampfstrom destilliert und schließlich bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Unter den flüchtigen Säuren war Essigsäure (nachweisbar durch Kakodylreaktion und Überführung in Essigester) und wahrscheinlich Ameisensäure (Bildung eines Silberspiegels auf Zusatz von Silbernitrat) vorhanden. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren waren unveränderte Cyklopentylidenbernsteinsäure (Schmp. 205°—207°), Oxalsäure und Malonsäure (nachweisbar durch die Kleemannsche Farbreaktion). Glutarsäure wurde nicht isoliert; sie wird aber in geringer Menge entstanden sein, da wir sie gelegentlich eines Nebenversuches, bei dem Cyklopentanon für sich allein unter den obigen Bedingungen oxydiert wurde, aufgefunden haben.

Cyklopentenylbernsteinsäure,



krystallisiert aus wenig Wasser oder Benzol in gräupchen- oder warzenähnlichen Formen, die bei 157°—159° schmelzen.

I. 0,1550 g gaben 0,3343 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.
II. 0,1538 g gaben 0,3308 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	58,70	58,82	58,66 %
H	6,52	6,70	6,56 „ .

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Ihre wäßrige Lösung färbt sich bei längerem Kochen dunkel unter Bildung von amorphen Stoffen, die nur schwer von der auskrystallisierenden Säure entfernt werden

[1]) Ber. 29, 2963 Anmerkung.

können. Die Säure hat die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich farblos auf.

Titration:

Zur Neutralisation brauchten	Ber. für $C_7H_{10}(COOH)_2$
I. 0,1146 g Säure 0,0696 g KOH	0,0697 g KOH
II. 0,1291 g Säure 0,0784 g KOH	0,0785 g KOH

Calciumsalz, $C_9H_{10}O_4Ca$. Körniger Niederschlag.

0,1210 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0303 g CaO.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca 18,02	17,89 % .

Oxydation der Cyklopentenylbernsteinsäure.

Die Bedingungen waren die gleichen wie bei der isomeren Cyklopentylidenbernsteinsäure. Während aber diese momentan oxydiert wurde, dauerte der Vorgang bei 3 g Cyklopentenylbernsteinsäure etwa 9 Stunden. Cyklopentanongeruch trat nicht auf. Das Keton war aus den ätherischen Extrakten der Reaktionsmasse weder als solches, noch als Semicarbazon zu isolieren.

An flüchtigen Säuren wurde Essigsäure aufgefunden. Die nicht flüchtigen Säuren schieden sich beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung in Form eines dunklen Öles aus, das erst nach monatelangem Stehen einige Krystalle ausschied. Sie wurden abgesondert, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 132°, nicht identisch mit Malonsäure. Die Quantität reichte zu einer Elementaranalyse nicht aus.

Ungesättigte Säuren und stereoisomere Lactonsäuren aus aktivem 1,3-Methylcyklohexanon und Bernsteinsäureester;

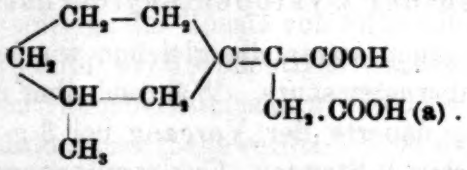
von

Hans Stobbe.

Gleich dem Cyklopentanon kondensiert sich das aktive 1,3-Methylcyklohexanon in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat mit dem Bernsteinsäureester zu einer Anzahl von Produkten, von denen bisher zwei Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$

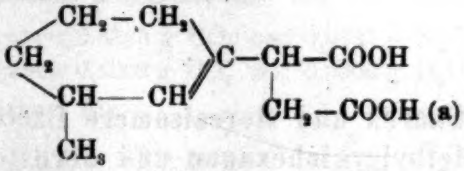
und einige Monocarbonsäuren $C_{18}H_{26}O_4$ isoliert worden sind. Die beiden Dicarbonsäuren entstehen aus 1 Mol. Keton und 1 Mol. Ester unter Austritt von 1 Mol. Wasser.

Die höher, bei 162°, schmelzende Säure wird schon beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt oder beim Auflösen in kaltem Acetylchlorid leicht anhydrisiert, und liefert bei der oxydativen Spaltung durch eiskalte Permanganatlösung in guter Ausbeute das 1,3-Methylcyklohexanon, ferner Essigsäure, Malonsäure und Oxalsäure. Sie zeigt also das Verhalten γ-substituierter Itaconsäuren (β,γ-Säuren in bezug auf Carboxyl a) und hat demnach die Formel einer 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure mit semicykischer Doppelbindung,

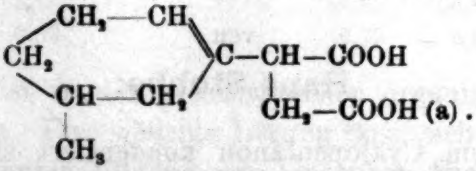


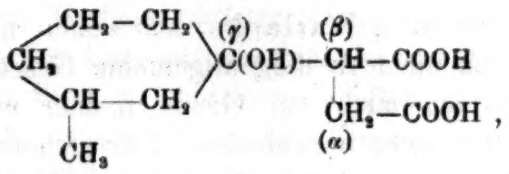
Welche der beiden möglichen sterischen Formeln der Säure zukommt, ist nicht entschieden.

Die andere Dicarbonsäure schmilzt im Gegensatz zu ihrer Isomeren weit niedriger und ohne Zersetzung. Sie wird beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt 111°—113° nicht anhydrisiert, ebenso nicht durch kaltes Acetylchlorid und liefert auch bei der oxydativen Spaltung kein Methylcyklohexanon. Sie hat den Charakter der Alkylenbrenzweinsäuren (γ,δ-Säuren in bezug auf Carboxyl a) und demnach eine der beiden Formeln von Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäuren mit intracyklischen Doppelbindungen,



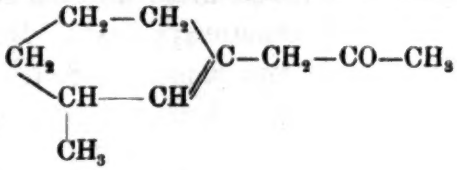
oder



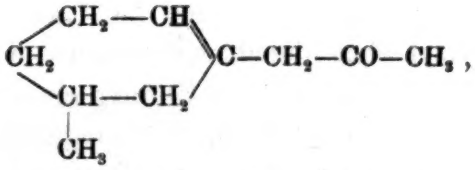


erfolgt zur Hauptsache am β- und γ-Kohlenstoffatom; die Tendenz zur Bildung der semicyklischen Doppelbindung überwiegt.

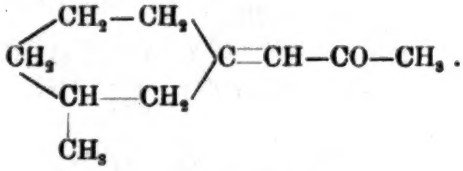
Nach Wallach[1]) kondensiert sich das 1,3-Methylcyklohexanon mit Aceton zu einem 1,3-Methylcyklohexenaceton,



oder



oder zu einem Gemenge von beiden, jedenfalls nicht zu einem Ketone von der Formel



Das Analoge gilt für das Cyklohexanon selbst und für zahlreiche Homologe dieses Ringketons. Immer entstehen aus hexacyklischen Ketonen und Aceton extracyklische Ketone mit intracyklischer Doppelbindung, niemals extracyklische Ketone mit semicyklischer Doppelbindung.

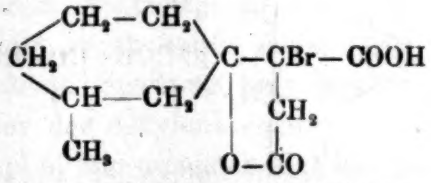
Vergleicht man diese Befunde Wallachs mit den meinigen, so ergibt sich, daß die Konstitution der Reaktionsprodukte aus Methylcyklohexanon und $CH_3.CO$- bzw. $—CH_2.CO$-haltigen Verbindungen nicht allein abhängig ist von der Natur des Ringketons, sondern auch von der Konstitution der anderen methyl- oder methylenhaltigen Reaktionskomponente, und wahrscheinlich auch von der Beschaffenheit des Kondensations-

[1]) Ann. Chem. 394, 364 (1912).

mittels. Der Warnung Wallachs, aus seinen speziellen Beobachtungen „noch nicht zu eilig allgemeine Gesetze ableiten zu wollen", kann ich mich auf Grund meiner eigenen Untersuchungen vollkommen anschließen. Zur sicheren Ergründung der hier obwaltenden Regelmäßigkeiten wird man erst, wie auch Wallach bereits äußert, viele Einzelfälle untersuchen müssen und ein Tatsachenmaterial herbeischaffen, das meines Erachtens, im Hinblick auf die Reaktionsweise anderer polycyklischer Systeme, voraussichtlich noch umfangreicher werden dürfte, als das allmählich gesammelte Material zur Deutung der β-Ketonester- und der 1,3-Diketonsynthesen. Mir will scheinen, als ob diese Aufgabe wohl von mehreren Seiten gelöst werden sollte und also eine weitere Arbeitsteilung vorteilhaft sein würde. —

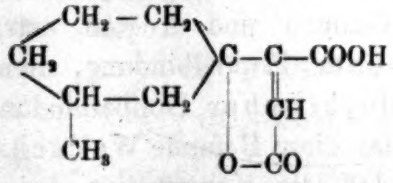
Von besonderem Interesse sind die Lactonsäuren, die von der Methylcyklohexylidenbernsteinsäure derivieren. Die Dicarbonsäure addiert Brom unter Bildung eines β,γ-Dibromids, das unter Bromwasserstoffverlust leicht in eine Bromparaconsäure (I) übergeht. Kocht man die Bromparaconsäure kurze Zeit mit Wasser, so erhält man die entsprechende Aconsäure (II).

I.



Lacton der β-Brom-β-(3-methyl-1-oxycyklohexyl)-bernsteinsäure

II.

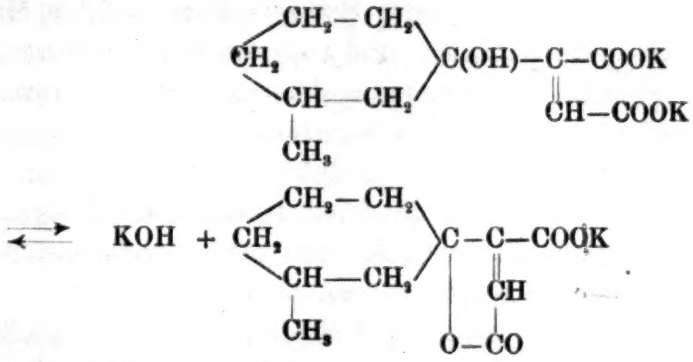


Lacton der 3-Methyl-1-Oxycyklohexylfumarsäure.

Die Aconsäure läßt sich, wie alle anderen analogen Säuren [1]), scharf titrieren; man erhält Werte, die genau auf eine Monocarbonsäure stimmen. Erst durch überschüssige, kochende Alkalilauge wird ein vollständiger Übergang in die Salze der

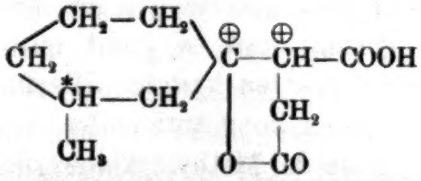
[1]) Ann. Chem. **308**, 76, 109 und 132 (1899).

entsprechenden Oxydicarbonsäure erzielt. Infolge dieser großen Beständigkeit des Lactonringes und der daraus resultierenden Tendenz, den Ring zu schließen, spalten neutrale Lösungen der oxydicarbonsauren Salze bei Zimmertemperatur wieder Alkali ab unter Rückbildung des einbasischen aconsauren Salzes. Das System strebt einem Gleichgewicht zu, das durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



Neutralisiert man nach bestimmten Zeitabschnitten das abgespaltene Alkali durch Titration mit Salzsäure, so kann man die Schließung des Ringes beinahe bis zur Rückbildung des aconsauren Salzes verfolgen.

Bei der Reduktion der Aconsäure oder bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die ursprüngliche Methylcyklohexylidenbernsteinsäure darf man vier stereoisomere Paraconsäuren



Lacton der 3-Methyl-1-oxycyklohexylbernsteinsäure

erwarten. Diese Formel enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, das ursprünglich vom Methylcyklohexanon herstammende * und zwei weitere, auf synthetischem Wege entstandene ⊕. Da nun die Methylcyklohexylidenbernsteinsäure linksdrehend und die Aconsäure rechtsdrehend ist, müssen auch die Paraconsäuren optisch aktiv sein; sie werden aber keine Spiegelbildisomerie zeigen und infolge ihrer abweichenden physikalischen Eigenschaften und wegen ihres verschiedenen chemischen Verhaltens direkt trennbare Verbindungen sein.

Von diesen vier theoretisch möglichen Isomeren ist es gelungen, durch mehrfache Variierung der Versuchsbedingungen drei wohlcharakterisierte Repräsentanten zu gewinnen:

1. Säure, Schmp. 265°, kurz Paraconsäure genannt,
2. „ „ 228°, Isoparaconsäure genannt,
3. „ „ 128°, Alloparaconsäure genannt.

Die beiden hochschmelzenden entstehen bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure auf die Methylcyklohexylidenbernsteinsäure; und zwar die Paraconsäure (265°) als Hauptprodukt bei Anwendung konzentrierterer Säuren, die Isoparaconsäure (228°) im Überschuß bei Anwendung verdünnterer Säuren. Bei der Reduktion der Aconsäure wird dagegen in der Hauptsache die dritte Isomere, die Alloparaconsäure (128°), neben geringen Mengen der Isoparaconsäure gebildet; Paraconsäure wurde hierbei nicht beobachtet.

Wir haben hier also ein Beispiel, in dem je nach den Versuchsbedingungen eine bestimmte Selektion bei der Bildung stereoisomerer Verbindungen statthat und bei dem von vornherein eine Auslese unter den theoretisch möglichen Modifikationen getroffen wird. Man vergleiche hierzu die isomeren α-Oxo- und Hydroxylactone von Erlenmeyer jun.[1]), ferner die von mir studierten optisch aktiven stereoisomeren, semicyklischen 1,5-Diketone[2]) der Cyklohexanreihe und die früher zitierten länger bekannten Fälle.

Leider ist das Drehungsvermögen der drei stereoisomeren Lactonsäuren so gering, daß es nicht mit wünschenswerter Genauigkeit bestimmt werden konnte. Hierfür sind vermutlich die beiden wesentlichsten konstitutionellen Änderungen bei der Paraconsäurebildung aus der Methylcyklohexylidenbernsteinsäure und der Aconsäure verantwortlich zu machen. Erstens der Ringschluß, der in der Regel ein Anwachsen, zweitens die Aufhebung der Doppelbindung, die ein Sinken des Drehungsvermögens zur Folge hat. Wenn nun beide Faktoren sich gegenseitig kompensieren, kann das ohnehin sehr schwache Drehungsvermögen der Dicarbonsäure und der Aconsäure in den Paraconsäuren fast oder ganz aufgehoben sein.

---

[1]) Ber. 35, 1938 (1902); Ann. Chem. 307, 106 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] 86, 218 (1912).

Experimentelles.

(Nach Versuchen von **Max Heller** und **Arthur Zitscher**.)

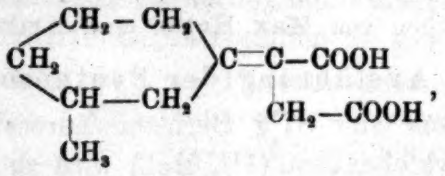
Ausführung der Synthese.

Ein Gemisch von 87 g Bernsteinsäureester (1 Mol.) und 84 g 3-Methylcyklohexanon ($1^1/_2$ Mol.) wird zu einer durch Eis-Kochsalzmischung gekühlten Aufschlämmung von 69 g Natriumäthylat (2 Mol.) in absolutem Äther gegeben. Die oftmals durchgeschüttelte Mischung bleibt 2 Tage lang unter Kühlung, acht weitere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei scheidet sich, eventuell erst auf Zusatz einiger Tropfen Wasser, ein brauner Salzbrei ab, der nicht filtrierbar ist und daher vollständig in Wasser gelöst wird. Von der gelben Ätherschicht getrennt, und durch Zusatz von Schwefelsäure fast neutralisiert, werden der roten, schwach alkalischen Lösung die indifferenten Stoffe durch Ausäthern im Hagemannschen Apparate entzogen. Sie hinterbleiben beim Verdampfen des Äthers in Form eines Öles, das alsbald Krystalle des Succinylobernsteinsäureesters ausscheidet. Die öligen Anteile wurden nicht untersucht.

Gibt man zu der roten, schwach alkalischen, wäßrigen Flüssigkeit Schwefelsäure im Überschuß hinzu, so fällt ein sirupöses Produkt teils fester, teils flüssiger Säuren aus. Man verseift, ohne eine vorherige Trennung herbeizuführen, mit 10prozent. Baryumhydratlösung und erhält schwer und leicht lösliche Baryumsalze. Die aus den schwer löslichen Salzen abgeschiedenen Säuren sind die beiden isomeren Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$, während aus den leicht löslichen Salzen drei hochschmelzende Monocarbonsäuren $C_{18}H_{26}O_4$ gewonnen werden.

Das Gemisch der beiden Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$ wird zunächst zur Entfernung sirupöser Anteile mit wenig Äther gewaschen und dann wiederholt mit kaltem Äther extrahiert. Ungelöst bleibt die **3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure**, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 162° unter Zersetzung schmilzt. Die in den ätherischen Extrakten enthaltene Säure ist die **Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure**, die durch alternierendes Umkrystallisieren aus Benzol und aus Wasser gereinigt wird; sie schmilzt bei 111°—113° ohne Zersetzung.

3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure,



entsteht bei der Synthese in einer Ausbeute von 20—25%; krystallisiert aus Wasser in drusenförmigen Gebilden, die aus kurzen Prismen bestehen. 100 ccm Wasser lösen bei 25° im Mittel 0,0875 g. Schwer löslich in Äther. Schwach linksdrehend. Schmp. 162° unter Zersetzung.

I. 0,2025 g gaben 0,4643 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.
II. 0,1632 g gaben 0,3734 g CO_2 und 0,1119 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,26	62,52	62,39 %
H	7,54	7,74	7,62 „ .

Molekulargewicht in siedendem Aceton:

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden:
212	196, 208, 212.

Elektrische Leitfähigkeit:

v	μ	100 m	100 k
424	96,38	25,77	0,02085
848	127,70	34,15	0,02089
1696	166,10	44,14	0,02092
	$\mu\infty = 374$		$K = 0,02089$

Die Dissoziationskonstante ist größer als die Konstanten der γ-Alkylitaconsäuren und sehr ähnlich denen der γ-Arylitaconsäuren.

Namen der Säuren	Dissoziationskonstante K[1])
Methylitaconsäure	0,0095
Dimethylitaconsäure (Teraconsäure)	0,0140
Methyläthylitaconsäure	0,0150
Itaconsäure	0,0151
Methylphenylitaconsäure	0,0201
3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure	0,0208
Methylphenylisoitaconsäure	0,0236

[1]) Smith, Ztschr. physik. Ch. 25, 212; Stobbe, Ann. Chem. 308, 71 (1899).

Das Radikal des 1,3-Methylcyklohexanons scheint also die Leitfähigkeit der Itaconsäuren ebenso zu steigern wie die Aryle.

Die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure wird durch Natriumamalgam gar nicht, durch verkupfertes Zink nur sehr langsam verändert; mit Jodwasserstoff und Phosphor längere Zeit erhitzt, entsteht ein gelbbraunes Öl, aus dem keine feste Substanz isoliert wurde. Sie ist also sehr schwer zu reduzieren und gleicht hierin der Teraconsäure und allen anderen γ-disubstituierten Itaconsäuren.

Titration:

Es gebrauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_9H_{14}(COOH)_2$:
I. 0,1531 g Säure 0,0805 g KOH	0,0808 g KOH
II. 0,1628 g Säure 0,0852 g KOH	0,0860 g KOH

Calciumsalz, $C_{11}H_{14}O_4Ca$. Schwer löslich, krystallwasserfrei.

I. 0,2021 g gaben 0,0448 g CaO.
II. 0,1984 g gaben 0,0442 g CaO.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4Ca$:	Gefunden: I.	II.
C	16,00	15,83	15,91 % .

Baryumsalz, $C_{11}H_{14}O_4Ba$.

I 0,1762 g gaben 0,1181 g $BaSO_4$.
II. 0,2243 g gaben 0,1505 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4Ba$:	Gefunden: I.	II.
Ba	39,48	39,40	39,44 % .

Anhydrid. Entsteht beim Auflösen der Dicarbonsäure in kaltem Acetylchlorid, hinterbleibt beim Abdunsten der Lösung über Natronkalk in derben Massen, die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Schmp. 104°—105°.

I. 0,1222 g gaben 0,3053 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
II. 0,1237 g gaben 0,3083 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	68,04	68,14	67,97 %
H	7,22	7,90	7,50 „ .

Diäthylesster, $C_{15}H_{24}O_4$. Aus dem Silbersalz und Äthyljodid in ätherischer Lösung. Farb- und geruchloses Öl. Sdp. 176° bei 16 mm. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

I. 0,1521 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,1302 g H_2O.
II. 0,1078 g gaben 0,2658 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,16	67,17	67,21 %
H	8,96	9,50	9,10 „ .

Oxydation der 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure.

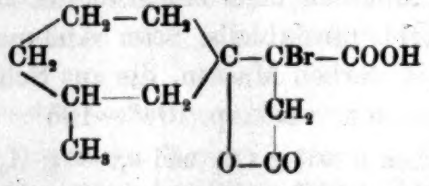
Der Versuch wurde ebenso ausgeführt, wie bei der Cyklopentylidenbernsteinsäure.[1]) Anfangs wurde die Permanganatlösung momentan entfärbt, später langsamer, so daß die Reaktion bei Verwendung von 5 g Dicarbonsäure erst in 6 Stunden beendet war. Das entstandene 1,3-Methylcyklohexanon wurde in das Semicarbazon übergeführt. Schmp. 181°—182°.

I. 0,1593 g gaben 35,5 ccm N bei 25,7° und 751 mm.
II. 0,1235 g gaben 27,2 ccm N bei 21,5° und 752 mm.

	Berechnet für $C_8H_{15}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
N	24,85	24,47	24,77 % .

Essigsäure, Malonsäure und Oxalsäure wurden in üblicher Weise identifiziert.

Einwirkung von Brom auf die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure. — Bildung einer Bromparaconsäure [Monolacton der β-Brom-β-(3-Methyl-1-oxycyklohexyl)-bernsteinsäure],



Auf Zusatz von 1,5 g Brom (2 At.) zu 3 g, mit etwas Wasser angeriebener 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure bildet sich nach kurzer Zeit unter deutlicher Erwärmung eine klebrige Masse, die trotz allen Knetens im halbfesten Zustande verharrte. Sie wurde zunächst mit kaltem Wasser zur Entfernung des Bromwasserstoffs durchgearbeitet, dann getrocknet und mit

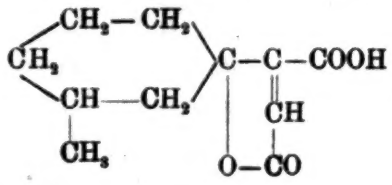
[1]) Voranstehende Abhandlung.

kaltem Benzol extrahiert. Hierbei wurden ölige Anteile herausgelöst, während Krystalle der Bromparaconsäure zurückblieben, die aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisiert wurden. Schmp. 173° unter starker Zersetzung.

0,0974 g gaben 0,0629 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4Br$:		Gefunden:
Br	27,49	27,48 % .

Verhalten der Bromparaconsäure gegen Wasser. — Bildung einer Aconsäure (Monolacton der 3-Methyl-1-oxycyklohexylfumarsäure),



5 g Bromparaconsäure lösen sich in 500 g siedendem Wasser sehr leicht auf. Beim Erkalten der eine Stunde lang gekochten Flüssigkeit fällt die Aconsäure in feinen Nadeln aus, die bei 198°—199° schmelzen.

0,1377 g gaben 0,3164 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	62,85	62,67 %
H	6,67	6,60 „ .

Dieselbe Aconsäure bildet sich schon bei mehrtägigem Schütteln feingepulverter Bromparaconsäure mit kaltem Wasser; sie ist daher auch bereits unter den öligen Reaktionsprodukten des Bromwassers auf die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure (s. o.) enthalten. Aus diesen Ölen scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle der Aconsäure ab.

0,1322 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	62,85	62,61 %
H	6,67	6,91 „ .

Die Säure ist löslich in den üblichen Solventien. Schwach rechtsdrehend.

Titrationen der Aconsäure.

Die Säure läßt sich mit Zehntel-Normal-Kalilauge und Phenolphtalein als Indikator scharf titrieren. Der Lactonring ist bei gewöhnlicher Temperatur von großer Beständigkeit.

Es gebrauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2(COOH)$:
I. 0,0969 g Säure 0,0258 g KOH	0,0258 g KOH
II. 0,1075 g Säure 0,0285 g KOH	0,0286 g KOH

Erst durch überschüssige Alkalilauge wird der Lactonring der Aconsäure gesprengt. Bei schnellem Zurücktitrieren des überschüssigen Alkalis findet man, daß die Säure mehr als 1 Mol. Kaliumhydroxyd gebunden hat, jedoch weniger als 2 Mol. Hieraus ist ersichtlich, daß schon während der Neutralisation durch den Einfluß der Säure die Schließung des Lactonringes bis zu einem gewissen Prozentsatz erfolgt. Ist bei diesem Punkt alles überschüssige Alkali neutralisiert, so findet nunmehr, und zwar im vorliegenden Falle merkwürdig langsam, eine weitere Schließung des Lactonringes unter Befreiung von Alkali statt. Dieser Umstand ermöglicht es, in gegebenen Zeiten das jeweilige Verhältnis zwischen der Aconsäure und der zugehörigen Oxydicarbonsäure auf titrimetrischem Wege zu ermitteln. Hierfür zwei Belege.

I. Eine Lösung von 0,2076 g Aconsäure in 35 ccm n/10-Kalilauge wurde 10—15 Minuten lang gekocht und dann abgekühlt. Unter Zusatz von Phenolphtalein titriert, verbraucht sie zur Neutralisation 23,60 ccm n/10-Salzsäure. Es war also eine 14,40 ccm n/10-Kalilauge entsprechende Menge Alkali gebunden.

Berechnet für $C_9H_{13}(OH)(COOH)_2$ = 18,21 ccm.

II. 0,2129 g Aconsäure wurden ebenso mit 40 ccm n/10-Kalilauge gekocht, abgekühlt und titriert. Zum Neutralisieren waren 27,0 ccm n/10-Salzsäure nötig; folglich gebundenes Alkali = 13,0 ccm.

Berechnet für $C_9H_{13}(OH)(COOH)_2$ = 18,68 ccm.

Die auf diese Weise erhaltenen neutralen Lösungen beginnen nach ca. $^1/_2$ Stunde alkalisch zu reagieren. Die allmählich abgespaltenen Alkalimengen wurden nach gewissen Zeitabschnitten mit n/10-Salzsäure ermittelt. Die Temperatur war nicht konstant.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. In Spalte a finden sich die Zeiten, in b die Gesamtmenge des freien (bzw. abgespaltenen) Alkalis, in c die Menge des an Lacton- und Oxydicarbonsäure gebundenen Alkalis (beide Mengen in ccm n/10-KOH) und in den Spalten d und e das jeweilige Prozentverhältnis zwischen beiden Säuren.

Versuch I.

0,2076 g Säure und 35 ccm n/10-Kalilauge.

a	b	c	d	e
Zeit	Gesamtmenge des freien Alkalis ccm	Gebundenes Alkali ccm	Oxydicarbonsäure %	Lactonsäure %
Direkt titriert	23,60	11,40	31,11	68,89
Nach 1 Stunde	23,72	11,28	30,06	69,94
„ 4 Stunden	23,77	11,23	29,39	70,61
„ 5 „	23,83	11,17	28,79	71,21
„ 7 „	23,94	11,06	27,67	72,33
„ 22 „	24,33	10,67	23,73	76,27
„ 30 „	24,47	10,53	22,31	77,69
„ 48 „	24,77	10,23	19,29	80,72
„ 3 Tagen	24,99	10,01	17,05	82,95
„ 6 „	25,13	9,87	15,64	84,36

Nach dieser Zeit wurde das Alkali nur noch äußerst langsam abgespalten, so daß die weitere Messung aufgegeben wurde.

Versuch II.

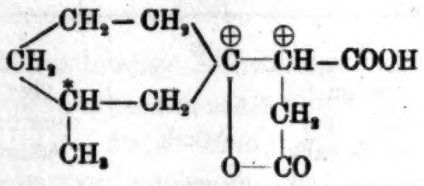
0,2129 g Aconsäure und 40 ccm n/10-Kalilauge.

a	b	c	d	e
Zeit	Gesamtmenge des freien Alkalis ccm	Gebundenes Alkali ccm	Oxydicarbonsäure %	Lactonsäure %
Direkt titriert	27,0	13,0	43,97	56,03
Nach 2 Stunden	27,07	12,93	43,35	56,65
„ 3 „	27,15	12,85	42,49	57,51
„ 5 „	27,33	12,67	40,72	59,28
„ 22 „	27,90	12,10	35,10	64,90
„ 30 „	28,10	11,90	33,12	66,88
„ 48 „	28,50	11,50	29,18	70,82
„ 3 Tagen	28,80	11,20	26,39	73,61
„ 6 „	29,10	10,90	23,26	76,74

Nach 6 Tagen wurde auch hier die Messung aus dem oben schon angeführten Grunde aufgegeben.

Obgleich die beiden Versuche nicht untereinander übereinstimmen, so zeigen sie doch deutlich die allmähliche Schließung des Lactonringes.

Darstellung von drei stereoisomeren Paraconsäuren. Lactone der 3-Methyl-1-oxycyklohexylbernsteinsäuren,



A. Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure.

Fein gepulverte 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure wird mit so viel hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure (gesättigt für eine Temperatur tiefer als 0°) übergossen, bis bei längerem Schütteln fast alles gelöst ist. Nach einigen Tagen scheiden sich Krusten ab, die von der Mutterlauge befreit, aus Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält glänzende, gefiederte Blättchen der

Paraconsäure,

die bei 265° unter starker Zersetzung schmelzen.

I. 0,1196 g gaben 0,2718 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.
II. 0,1163 g gaben 0,2657 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,26	61,98	62,31 %
H	7,54	7,68	7,76 „ .

Die Säure ist in den meisten üblichen Solventien, sowie in Wasser schwer, in Alkohol und Aceton etwas leichter löslich. Sie sublimiert bei 220°—230° in feinen Nädelchen, die wiederum bei 265° unter Zersetzung schmelzen.

Molekulargewicht in siedendem Anisol:

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden:
212	248, 235.

Die Bestimmungen in siedendem Eisessig oder siedendem Aceton, in denen die Säure ziemlich löslich ist, gaben keine übereinstimmenden Werte.

Eine 1 prozent. Lösung der Paraconsäure in Aceton oder Alkohol, in einer 2 dcm-Röhre polarisiert, zeigt eine so geringe Drehung, daß sie wegen der Lichtschwäche des Halbschattens nicht mit einem gewöhnlichen Apparate bestimmt werden konnte. Die Herstellung konzentrierter Lösungen scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Säure. Eine 2,5 prozent. Lösung des Natriumsalzes dreht um 0,55° nach links. Dieser Wert kann natürlich wegen der Größe der Beobachtungsfehler keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. $[\alpha]_D^{18°}$ wäre hiernach −10,57.

Titration:

Es gebrauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_{10}H_{15}O_3(COOH)$:
I. 0,0906 g Säure 0,0242 g KOH	0,0239 g KOOH
II. 0,1021 g Säure 0,0273 g KOH	0,0269 g KOOH

Die gefundenen Werte liegen etwas höher wie die berechneten. Der Lactonring wird bei der Titration ein wenig gespalten. —

Die bromwasserstoffsaure Mutterlauge der rohen Paraconsäure schied beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser eine reichliche Menge von Krystallen aus, die ein Gemisch der Paraconsäure und der Isoparaconsäure sind. Man kann die leichter lösliche

Isoparaconsäure

durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser herausarbeiten. Sie schmilzt zunächst bei 228° unter stürmischer Zersetzung; sublimiert, wenn auch langsam, schon bei 180° in äußerst feinen Nädelchen, die sich bei 228° nicht mehr so stürmisch zersetzten, oder in einem Falle bei der gleichen Temperatur sogar ohne Zersetzung schmolzen. Man darf daher wohl annehmen, daß die starke Zersetzung der primär, durch Krystallisation gewonnenen Isoparaconsäure zum Teil wenigstens auf kleine Beimengungen der höher schmelzenden Paraconsäure zurückzuführen ist.

I. 0,1919 g gaben 0,4386 g CO_2 und 0,1283 g H_2O.
II. 0,1819 g gaben 0,4150 g CO_2 und 0,1239 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,26	62,33	62,22 %
H	7,54	7,49	7,64 „ .

Molekulargewicht in siedendem Aceton:

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden:
212	221, 191, 188.

Auch hier war ein Versuch, die Drehung einer 2 prozent. Lösung der Säure in Aceton oder Alkohol zu bestimmen, ohne Erfolg. Ebenso konnte keine Drehung bei der Polarisation einer Natriumsalzlösung beobachtet werden. Ob die Säure an sich inaktiv ist, oder nur zu wenig in verdünnten Lösungen dreht, müssen weitere Versuche aufklären.

Titration:

Es gebrauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_{10}H_{15}O_3(COOH)$:
I. 0,1058 g Säure 0,0291 g KOH	0,0279 g KOH
II. 0,1024 g Säure 0,0286 g KOH	0,0270 g KOH

Auch die Isoparaconsäure liefert also bei der Titration Werte, die auf eine einbasische Säure hindeuten, aber ebenfalls ihre Tendenz, in die Oxydicarbonsäure überzugehen, verraten. Das Gleichgewicht zwischen Lacton und Dicarbonsäure ist scheinbar etwas mehr nach der Oxydicarbonsäure hin verschoben, als bei der hochschmelzenden Lactonsäure.

Versuche mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Wird die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure, anstatt mit hochkonzenzentrierter, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter sonst gleichen Bedingungen behandelt, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der beiden isomeren Lactonsäuren sehr bedeutend. Die aus der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene Krystallkruste ist viel geringer; sie besteht, ebenso wie das Fällungsprodukt der bromwasserstoffsauren Mutterlauge, fast ausschließlich aus der leichter löslichen Isoparaconsäure (Schmp. 228°).

B. Einwirkung von Schwefelsäure auf die 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure.

Feingepulverte 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure wurde mit der 30 fachen Menge 50 prozent. Schwefelsäure 12 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Das Reaktionsgemisch wird bräunlich, das suspendierte Pulver deutlich krystallinisch. Sowohl der in der heißen Flüssigkeit ungelöste Anteil als auch

der beim Erkalten auskrystallisierende Teil sind fast ausschließlich Isoparaconsäure (Schmp. 228°) und nur sehr wenig Paraconsäure (Schmp. 265°). — Verwendet man höher konzentrierte Schwefelsäure, so steigt die Ausbeute an der höher schmelzenden Paraconsäure.

Da Thiele[1]) mehrfach Lactonisierungen mit Eisessig-Schwefelsäure ausgeführt hat, wurden je 2 g 3-Methylcyklohexylidenbernsteinsäure mit der 10fachen Menge von Gemischen

aus 10 % Schwefelsäure und 90 % Eisessig,
„ 30 „ „ „ 70 „ „
„ 50 „ „ „ 50 „ „

7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Verkohlung war mit Ausnahme des letzten Versuches stets mäßig. Bei den beiden ersten Mischungen entstand nur Isoparaconsäure (228°); bei der letzten Mischung die Paraconsäure (265°). Ein anderes Produkt konnte nicht isoliert werden.

Die beiden isomeren Säuren wurden stets durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Wasser voneinander getrennt.

C. Reduktion der Aconsäure.

Eine wäßrige Lösung des aconsauren Natriums wird unter kontinuierlichem Durchleiten von Kohlensäure mit der 50fachen der für 2 Atome Wasserstoff berechneten Menge 4prozent. Natriumamalgams in kleinen Portionen versetzt. Nach Trennung vom Quecksilber wird die Lösung angesäuert. Hierbei krystallisiert die Isoparaconsäure (228°) aus. Der ätherische Auszug ihrer Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten ein Öl, das im Exsiccator vollständig erstarrt. Aus Benzol oder besser aus einer Mischung von Benzol und Petroläther (Sdp. bis 32°) umkrystallisiert, gewinnt man lange, glänzende Nädelchen der bei 128° ohne Zersetzung schmelzenden Alloparaconsäure.

I. 0,1301 g gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
II. 0,1152 g gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,26	62,22	62,33 %
H	7,54	7,29	7,61 „

[1]) Ann. Chem. 306, 239 (1899).

Molekulargewicht in siedender Acetonlösung:

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden:
212	231, 207, 199.

Die Alloparaconsäure ist in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich. Sie löst sich auch leicht in heißem Wasser, hat aber die Neigung, beim Erkalten ölig auszufallen. Die Säure sublimiert nicht. Ihre alkoholische und ihre Acetonlösung, sowie diejenige ihres Natriumsalzes, drehen die Ebene des polarisierten Lichtes in nicht meßbarem Betrage.

Titration:

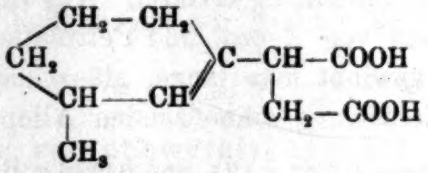
Es wurden neutralisiert:	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2(COOH)$:
0,0925 g Säure durch 0,0271 g KOH	0,0244 g KOH
0,3734 g Säure durch 0,1083 g KOH	0,0986 g KOH

Aus diesen Werten folgt die Monobasizität der Säure, aber auch ihre Neigung zum Übergang in die Oxydicarbonsäure. Der Lactonring der Alloparaconsäure ist im Vergleich mit den beiden anderen Stereoisomeren am leichtesten aufzuspalten.

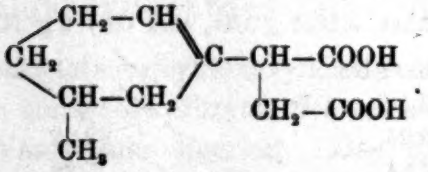
Modifiziert man das Reduktionsverfahren der Aconsäure derart, daß die wäßrig-alkoholische Lösung vor und während des Eintragens des Natriumamalgams immer sauer reagiert (ungefähr 12 prozent. in bezug auf Schwefelsäure), so entsteht als alleiniges Reaktionsprodukt die Alloparaconsäure.

Eine Reduktion der Bromparaconsäure wurde nicht ausgeführt, da diese sehr schwer und nur in kleinen Mengen völlig rein zu erhalten ist.

Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure,



oder



schrieben worden. Sie ist wegen ihrer leichten Löslichkeit schwerer zu reinigen als ihre Isomere. Schmp. 111°—113° ohne Zersetzung.

I. 0,1614 g gaben 0,3649 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.
II. 0,1988 g gaben 0,4540 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.
III. 0,1816 g gaben 0,4148 g CO_2 und 0,1222 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,26	61,66	62,29	62,29 %
H	7,24	7,08	6,90	7,46 „ .

Titration:

Es brauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_9H_{14}[COOH]_2$:
0,2063 g Säure 0,1077 g KOH	0,1089 g KOH
0,1961 g Säure 0,1033 g KOH	0,1036 g KOH

Calciumsalz, $C_{11}H_{14}O_4Ca$.

I. 0,1406 g Salz, bei 105° getrocknet, gaben 0,0315 g CaO.
II. 0,1591 g Salz, bei 105° getrocknet, gaben 0,0354 g CaO.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4Ca$:	Gefunden: I.	II.
Ca	16,00	16,00	15,91 % .

Die Säure wird durch kaltes Acetylchlorid nicht anhydrisiert. Bei der Permanganatoxydation, die in gleicher Weise wie bei der Isomeren ausgeführt wurde, entstanden kein 1,3-Methylcyklohexanon und keine anderen indifferenten Stoffe. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung wird die Tetrahydro-m-tolylbernsteinsäure unter starker Bromwasserstoffentwicklung in bromhaltige Produkte verwandelt, die bisher nicht in einheitlicher Form isoliert wurden und die 36,24%, 37,58% und 35,76% Brom enthielten. Diese Werte liegen zwischen denen für ein Dibromid und für eine Bromlactonsäure berechneten. $C_{11}H_{16}O_4Br_2$ erfordert 43,20%, $C_{11}H_{15}O_4Br$ erfordert 27,49%. Es scheint also, als ob ein Gemenge solcher Verbindungen vorgelegen hat.

Die Monocarbonsäuren $C_{18}H_{26}O_4$.

Das aus 3-Methylcyklohexanon und Bernsteinsäureester entstehende Säuregemisch wird, wie S. 347 erwähnt, in schwer und leicht lösliche Baryumsalze übergeführt. Aus den schwer löslichen Salzen werden die eben beschriebenen Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$ abgeschieden. Aus der Lösung der leicht löslichen

Salze fällt beim Ansäuern ein weißes, käsiges Produkt nieder, das durch alternierendes, fraktioniertes Krystallisieren aus Benzol und aus Alkohol in drei verschiedene Anteile,

A-Säure, Schmelzpunkt 259°—261°,
B-Säure, „ 237°,
C-Säure, „ 219°—221°,

zerlegt werden kann.

Die Säure A fällt beim Erkalten der siedenden Benzollösung des käsigen Fällungsproduktes zuerst aus. Sie wird wiederholt aus Benzol, Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, und bildet aus 90prozent. Alkohol kochsalzähnliche Würfel, die bei 251° sintern und bei 259°—261° vollkommen schmelzen. Ihre Erdalkalisalze sind nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich. Ihr Piperidinsalz bildet wohlausgebildete Krystalle.

Die Säure B wurde nur einmal in geringen Mengen beobachtet beim fraktionierten Eindampfen der Benzolmutterlauge von A. Sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren scharf bei 237°.

Die Säure C gewinnt man aus den Rückständen der Mutterlaugen von A und B. Sie wird von geringen Beimengungen an Dicarbonsäuren befreit auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze. Die dicarbonsauren Salze sind in Alkohol unlöslich, das Salz der Säure C ist in Alkohol löslich. Schmp. 219°—221° (aus Alkohol).

Für die Analyse wurden alle drei Substanzen bei 110° getrocknet.

I. 0,1735 g Säure A gaben 0,4489 g CO_2 und 0,1348 g H_2O.
II. 0,1911 g Säure A gaben 0,4940 g CO_2 und 0,1442 g H_2O.
III. 0,1375 g Säure B gaben 0,3540 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
IV. 0,1660 g Säure C gaben 0,4249 g CO_2 und 0,1312 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	70,58	70,56	70,50	70,21	69,80 %
H	8,49	8,63	8,38	8,54	8,78 „ .

Titration:

Es brauchten zur Neutralisation:	Ber. für $C_{27}H_{35}O_2[CO_2H]$:
0,1398 g Säure A 0,0269 g KOH	0,0255 g KOH
0,2331 g Säure A 0,0441 g KOH	0,0426 g KOH
0,1291 g Säure B 0,0238 g KOH	0,0239 g KOH
0,1116 g Säure C 0,0229 g KOH	0,0203 g KOH
0,1755 g Säure C 0,0348 g KOH	0,0321 g KOH

Ob diese Produkte A, B und C wirklich ganz einheitliche Verbindungen sind, möchten wir nicht verbürgen, da wir wegen Materialmangel außer den Analysen und den Titrationen keine weiteren Untersuchungen ausgeführt haben. Nur so viel darf gefolgert werden, daß hier Monocarbonsäuren vorliegen, die aus 2 Mol. Methylcyklohexanon und 1 Mol. Bernsteinsäureester unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol entstanden sind:

$$2\,C_7H_{12}O + C_8H_{14}O_4 = C_{18}H_{26}O_4 + 2\,C_2H_6O\,.$$

Die meist zu hohen Werte der Titration und die Wasser- und Alkohollöslichkeit der Erdalkalisalze weisen auf Lactonsäuren hin, die voraussichtlich der aus Cyklopentanon und Bernsteinsäureester gebildeten Lactonsäure [1]) $C_{14}H_{18}O_4$ entsprechen werden. Die für die Konstitution der letzteren Verbindung angestellten Überlegungen sind natürlich auch für die Säuren $C_{18}H_{26}O_4$ maßgebend.

Leipzig, Anfang Januar 1914.

Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Universität zu Moskau.

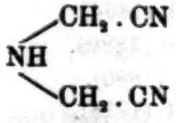
Synthesen in der Reihe der α-Iminonitrile;

von

A. Snessarew.

Bis jetzt sind mit genügender Ausführlichkeit nur fünf α-Iminonitrile beschrieben worden. Eine so geringe Zahl von Gliedern dieser Reihe, bedeutend kleiner, als die Zahl der Iminosäuren, genügt nicht, um vollständig und zweifellos die allgemeinen Eigenschaften dieser Reihe aufzuklären; vier davon gehören zu der fetten und nur eines zu der aromatischen Reihe.

Das erste Glied der Reihe — Iminoacetonitril,



[1]) Vgl. die voraufgehende Abhandlung.

wurde von Eschweiler[1]) durch die Einwirkung von Blausäure auf Hexamethylenamin erhalten. Das nächste, α-Iminopropionitril,

$$CH_3 . \overset{CN}{\overset{/}{C}}H—NH—\overset{CN}{\overset{/}{C}}H . CH_3 ,$$

wurde von Passavant[2]) aus dem Nitril der α-Aminopropionsäure, Iminoisovaleronitril,

$$C_3H_7 . \overset{CN}{\overset{/}{C}}H—NH—\overset{CN}{\overset{/}{C}}H . C_3H_7 ,$$

von Lipp[3]) durch Kondensation des α-Aminoisovaleronitrils erhalten. Noch existiert eine kurze Notiz von Erlenmeyer[4]) über das α-Iminoisocapronitril. Erlenmeyer und Siegel[5]) haben das α-Iminoisocaprylonitril,

$$C_6H_{13} . \overset{CN}{\overset{/}{C}}H—NH—\overset{CN}{\overset{/}{C}}H . C_6H_{13} ,$$

aus dem entsprechenden Aminonitril dargestellt, und endlich gewannen Erlenmeyer[6]) und Lipp das Phenyl-α-iminopropionitril,

$$C_6H_5 . CH_2 . \overset{CN}{\overset{/}{C}}H—NH—\overset{CN}{\overset{/}{C}}H . CH_2 . C_6H_5 .$$

Der Grund dieses Mangels liegt darin, daß das Interesse der Forscher im Gebiete der Aminoverbindungen besonders in letzter Zeit, dank den Arbeiten von E. Fischer, sich hauptsächlich auf die Säuren richtete. Es sind z. B. für die meisten der Iminosäuren keine entsprechenden Nitrile erhalten worden, außerdem fehlen vollständig gemischte fettaromatische, hydroaromatische und β-Iminonitrile.

Nun sind aber die Iminonitrile wegen ihrer Unbeständigkeit, ihrer Wandelbarkeit, ihrer nahen Verwandtschaft mit den Amino- und Iminosäuren großer Aufmerksamkeit würdig. Die Reihe der α-Iminonitrile zu vervollständigen und einige darauf bezügliche Fragen aufzuklären, ist das Ziel dieser Arbeit.

---

[1]) Ann. Chem. **278**, 231 (1894).
[2]) Ann. Chem. **200**, 120 (1880).
[3]) Ann. Chem. **205**, 23 (1880).
[4]) Ber. **14**, 1868 (1881).
[5]) Ann. Chem. **177**, 111 (1875).
[6]) Ann. Chem. **219**, 187 (1883).

Um die weiter unten beschriebenen Iminonitrile zu erhalten, wurde die Fähigkeit der α-Aminonitrile, Ammoniak abzuspalten und in entsprechende Iminoverbindungen überzugehen, benutzt:

$$\begin{matrix} R{-}CH(CN)NH_2 \\ + \\ R{-}CH(CN)NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R{-}CHCN \\ | \\ NH + NH_3 . \\ | \\ R{-}CHCN \end{matrix}$$

Zuerst wurde ein α-Aminonitril dargestellt, dieses in Ätherlösung durch einen Strom trockener HCl in das salzsaure Salz übergeführt, welches nach gründlichem Waschen mit Äther durch die berechnete Menge KOH zersetzt wurde. Das aus dem Salze zurückerhaltene Aminonitril, jetzt vollständig von jeglicher Beimischung des ursprünglichen Aldehyds bzw. Ketons und des Oxynitrils befreit, wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und, wenn möglich, nach der Ätherabdestillation im Vakuum destilliert. Ferner wurde das auf solche Weise gereinigte α-Aminonitril unter verschiedenen Bedingungen der Kondensation überlassen. Um die α-Aminonitrile selbst zu erhalten, bedienten wir uns einer wäßrigen Lösung äquivalenter Mengen Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid, welche auf die Aldehyde bzw. Ketone wirkte (es ist die sogenannte Curtius-Lösung[1]). Zur Herstellung von α-Aminonitrilen bedienten sich dieser Lösung ebenso wie Curtius auch Eschweiler[2]), nach ihm Helsing[3]), Zelinsky und Stadnikoff[4]), die eine Reihe von α-Aminosäuren herstellten.

Tetramethyl-α-iminoacetonitril,

$$(CH_3)_2{=}C(CN){-}NH{-}C(CN){=}(CH_3)_2 .$$

Als Ausgangsverbindung für die Synthese dieses Iminonitrils diente das Nitril der α-Aminoisobuttersäure, dessen Chlorwasserstoffsalz unter Zersetzung bei 144°—146° schmilzt (wie schon von Gulewitsch[5]) erwähnt wurde). Nach Zerlegung

---

[1]) Ber. 27, 59 (1894). [2]) Ann. Chem. 278, 231 (1894).
[3]) Ber. 37, 1922 (1904).
[4]) Ber. 39, 1728 (1906) und Russ. Journ. 1908, S. 792.
[5]) Ber. 39, 1181 (1906).

dieses Salzes in konzentrierter wäßriger Lösung durch KOH wurde das α-Aminonitril mit Äther extrahiert, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. 51°—52° bei 15 mm. Aus 116 g Aceton wurden 90 g destillierten Aminonitrils erhalten. Im Destillationskolben blieben ungefähr 0,5 g einer kristallinischen Verbindung vom Schmp. 48°—49°.

45 g α-Aminoisobutyronitril wurden in einer offenen Schale bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 6 Tagen erschienen an den Wänden des Krystallisators farblose, nadelförmige Krystalle. Die Quantität derselben vergrößerte sich allmählich, und ungefähr nach einem Monat erstarrte das Ganze krystallinisch. Diese Masse ließ sich durch Äther in zwei ungleiche Portionen teilen. Die größere, in Äther leicht lösliche Portion schmolz nach zweimaligem Krystallisieren bei 48°. Es waren lange, farblose Nadeln, in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol und Äther leicht löslich, die nach der Analyse sich als α-Iminoisobutyronitril erwiesen. Es wurden 23 g desselben erhalten.

0,2961 g gaben 0,6902 g CO_2 und 0,2263 g H_2O.
0,1970 g gaben 48,1 ccm N bei 21° und 756 mm.

$C_5H_{12}N_2$ (M. = 151).	Ber.	C 63,57	H 8,60	N 27,80 %
	Gef. 1.	C 63,56	H 8,48	N — „
	2.	C —	H —	N 27,51 „ .

0,1725 g und 0,3697 g gaben in 20,96 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,282° und 0,563°.

$C_5H_{12}N_2$. Gef. Mol.-Gew.: 154 und 166.

Das Chlorwasserstoffsalz des α-Iminoisobutyronitrils, mittels HCl in dessen trockener Benzollösung erhalten, schmolz bei 104°—105,5°. In Äther ist es nicht löslich, in Äthylalkohol und Wasser leicht löslich. Wasser zersetzt es in freie Base und Salzsäure.

Nitroso-α-iminoisobutyronitril wurde in salpetersaurer Lösung des Iminonitrils durch Kaliumnitrit erhalten: farblose Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz es bei 51°—52° zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. Die Ätherlösung ist ebenso gefärbt.

0,1255 g gaben 35,2 ccm N bei 20° und 746 mm.

$C_5H_{12}N_4O$.	Ber.	N 31,11 %
	Gef.	N 31,32 „ .

Die andere kleine Portion (vgl. S. 364) Krystalle (1,4 g), die in Äther vollständig unlöslich ist, schmolz nach gründlichem Waschen mit Äther bei 199°—200°. Es sind äußerst dünne, feine, leichte Nädelchen, in Benzol wenig und in Äthylalkohol leicht löslich. Die Wasserlösung reagiert stark alkalisch.

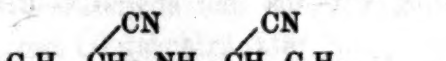
0,0862 g gaben 0,1633 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,2300 g gaben 0,4280 g CO_2 und 0,1622 g H_2O.
0,1055 g gaben 23,8 ccm N bei 14° und 752 mm.

$C_{19}H_{33}N_5O_4$.	Ber.	C	50,82	H	7,76	N	26,35	O	15,07 %
	Gef. 1.	C	51,60	H	7,86	N	—	O	— „
	2.	C	50,74	H	7,82	N	—	O	15,32 „
	3.	C	—	H	—	N	26,12	O	— „ .

Die kleine Quantität dieser Verbindung machte die Lösung der Frage nach ihrer Struktur und Bildungsweise unmöglich. Die Gegenwart von Sauerstoff und die komplizierte Formel lassen auf verwickelte Vorgänge (Kondensation unter Zutritt von Wasser) schließen.

Läßt man das α-Aminoisobuttersäurenitril 4—5 Minuten lang sieden und darauf in einem Uhrglase ruhig stehen, so fängt es schon nach 2—3 Stunden an, krystallinisch zu erstarren und nach 8—10 Stunden erstarrt es vollständig. Diese Krystalle sind in Äther vollständig löslich, d. h. sie enthalten nicht die Verbindung vom Schmp. 199°—200°. Aus Äther krystallisiert, schmolzen sie bei 48° und waren der Form, sowie der Löslichkeit nach dem bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen α-Iminoisobutyronitril gleich.

α-Iminodiisocapronitril,



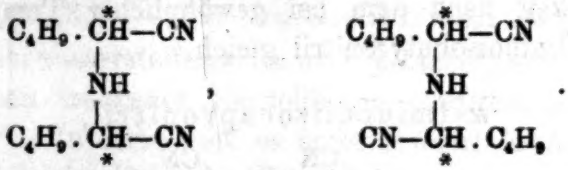
wurde durch die Kondensation des Nitrils der α-Aminoisobutylessigsäure erhalten. Aus 100 g Isovaleraldehyd (Sdp. 92° bis 102°), 63 g Ammoniumchlorid und 75 g Kaliumcyanid wurden, nachdem die Ätherauszüge mit trockenem HCl-Gas gesättigt waren, 75 g HCl-Salz des α-Aminoisocapronitrils erhalten. Das Salz schmilzt bei 168°—171°.

0,1992 g gaben nach Carius 0,1502 g AgCl.

$C_6H_{12}N_2Cl$. Ber. Cl 24,04 %. $C_{12}H_{22}N_2Cl$. Ber. Cl 14,58 %.
Gef. Cl 18,62 %.

Diese Analyse zeigte, daß dieses Salz aus einer Mischung der Amino- und der Iminoverbindung besteht. Um sie zu trennen, wurde die Wasserlösung derselben mittels Äther extrahiert. Nur die Salze der Iminonitrile werden durch Wasser zersetzt. Nach der Extraktion wurde die wäßrige Schicht mit KOH-Lösung zersetzt und wieder mit Äther extrahiert. In den Äther ist jetzt das Aminoisocapronitril übergegangen. Es wurden 18 g Iminoisocapronitril erhalten, die nach der Krystallisation aus Äther lange Nadeln bildeten und bei 66°—70° schmolzen, und 32 g α-Aminoisocapronitril, eine dicke Flüssigkeit von hellgelber Farbe. Die eine Hälfte wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt; nach 3 Tagen fing die Ausscheidung langer, nadelförmiger Krystalle an. Nach einer Woche wurden sie von dem Öle abgepreßt und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 67°—70°. Die andere Hälfte wurde offen stehen gelassen. Nach 6 Tagen erschienen an den Wänden Nadeln. Ungefähr nach einem Monat wurden sie von dem Öle getrennt und aus Äther umkrystallisiert. Es wurden 6 g dieser Krystalle erhalten. Schmp. 68°—70°. Alle 3 Portionen der Krystalle hatten die gleiche Form und sind in Äther, Äthylalkohol und Benzol gleich leicht, dagegen in Wasser schwer löslich.

Der Theorie nach könnte man für α-Iminoisocapronitril die beiden folgenden Stereoisomere erwarten:



Die ölige Verbindung, welche von den Krystallen abgetrennt wurde, ist eine derselben.

0,2047 g (68°—70°) gaben 0,5221 g CO_2 und 0,1854 g H_2O.
0,1685 g (67°—70°) gaben 30,3 ccm N bei 19° und 757 mm.

$C_{12}H_{21}N_3$ (M. = 207).	Ber.	C	69,56	H	10,14	N	20,29 %
	Gef. 1.	C	69,56	H	10,11	N	— „
	2.	C	—	H	—	N	20,49 „ .

0,0967 g und 0,2782 g (66°—70°) gaben in 22,80 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,115° und 0,309°.

$C_{12}H_{21}N_3$. Mol.-Gew.: 195 und 209.

0,3766 g und 0,6504 g der öligen Substanz gaben in 16,34 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,565° und 0,918°.

$C_{12}H_{21}N_3$. Mol.-Gew.: 216 und 223.

Das Chlorwasserstoffsalz des α-Iminodiisocapronitrils wurde durch Einleiten von HCl in die Ätherlösung der Krystalle (Schmp. 68°—70°) erhalten. Mit Äther gewaschen schmolz es bei 151°—153°; es ist ein weißes, feinkrystallinisches Pulver, in Äthylalkohol löslich. Wasser zersetzt es leicht, wobei die freie Base, welche in Wasser unlöslich ist, zurückbleibt.

Chlorbestimmung:

0,2276 g gaben 0,1358 g AgCl.

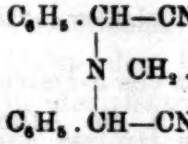
$C_{12}H_{21}N_3.HCl$. Ber. Cl 14,58 %
Gef. Cl 14,76 „ .

Dieses Chlorwasserstoffsalz des Iminodiisocapronitrils ist schon von Pinner[1]) erhalten worden, als Nebenprodukt der Reaktion zwischen Harnstoff und Valerianaldehydcyanhydrin; der von ihm angegebene Schmelzpunkt ist 158°—159°. Nitrosoiminodiisocapronitril wurde durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Iminonitril erhalten, welches in schwacher Salpetersäure suspendiert war. Es ist ein gelbes, äußerst dickes Öl, welches nach sehr langem Stehen krystallinisch erstarrt; in Wasser ist es unlöslich, dagegen in Äther und Äthylalkohol leicht löslich. Was die Fähigkeit des α-Aminoisocapronitrils, sich zu kondensieren, anbetrifft, so wurde sie schon früher von Ljubawin[2]) beobachtet. Er erhielt durch Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Valeraldehyd Aminoisocapronitril, welches „nach Erhitzen im Wasserbade und einige Tage langem Stehen eine Menge langer, mit Öl durchtränkter Nadeln bildet". Diese, aus Äther umkrystallisiert, schmolzen bei 70°. „Es war," nach Ljubawin, „wahrscheinlich ein Alkaloid $C_{18}H_{33}N_5$, welches Strecker durch Erhitzen des Valeraldehydammoniaks mit wäßriger HCN erhalten hatte." Nach dem Schmelzpunkt hatte es der Verfasser mit dem α-Iminodiisocapronitril $C_{12}H_{21}N_3$ zu tun.

---

[1]) Ber. 20, 2357.
[2]) Russ. Journ. 13, 507 (1881).

N-Benzylphenyliminoacetonitril,



Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung dieses bei N-substituierten Iminonitrils diente Phenylaminoessigsäurenitril. Dieses letztere wurde durch Einwirkung konzentrierter KCN- und NH_4Cl-Lösung auf Benzaldehyd gewonnen. Ein Teil der ätherischen Lösung wurde mit HCl gesättigt, worauf das Salz als ein feines, krystallinisches, weißes Pulver ausfiel, das in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich war, und unter Zersetzung bei 178° schmolz. Phenylaminoacetonitril wird gewöhnlich mit sehr guter Ausbeute erhalten, und es bleibt ein geringer Teil des Benzaldehyds zurück, was bei dem Versuch, einen Teil des erhaltenen Aminonitrils bei geringem Druck zu destillieren, zu konstatieren war. Bei 15 mm sind nur einige Tropfen farbloser Flüssigkeit vom Geruch des Benzaldehyds übergegangen. Das Nitril selbst kann nicht überdestilliert werden. Deshalb wurde das aus dem Reaktiongemisch mit Äther extrahierte, mittels Na_2SO_4 gründlich getrocknete, nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Nitril ruhig stehen gelassen. Aus 210 g Benzaldehyd wurden 240 g Phenylaminoessigsäurenitril erhalten. Schon zu Ende der Ätherdestillation erschienen in dem zurückgebliebenen gelben, dicken Öl farblose, feine Krystalle. Die Menge derselben vergrößerte sich ziemlich schnell, ungeachtet dessen, daß dieser Prozeß bei Zimmertemperatur verlief. Nach 3—4 Stunden wurde das Nitril mit trockenem Äther verdünnt und filtriert. Auf dem Filter blieben 19 g eines feinen, krystallinischen Pulvers vom Schmp. 183°—185°. Das Pulver ist in Äther und Wasser unlöslich, in Alkohol wenig und in Benzol ziemlich gut löslich. Das Filtrat schied allmählich wieder kleine Krystalle ab. Nach 2 Wochen wurden nach Zusatz von Äther die Krystalle abfiltriert (23 g). Nach weiteren 2 Wochen wurden noch 5 g der gleichen Krystalle erhalten, die, mit den früheren Portionen vereint, infolgedessen zweimal aus siedendem Benzol umkrystallisiert wurden; sie schmolzen bei 193°—194°.

0,2788 g gaben 0,8378 g CO_2 und 0,1389 g H_2O.
0,2412 g gaben 0,7214 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.
0,2731 g gaben 30,0 ccm N bei 20° und 755 mm.
0,2016 g gaben 22,6 ccm N bei 19° und 746 mm.

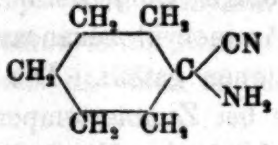
$C_{23}H_{19}N_3$ (M. = 337).	Ber.	C	81,92	H	5,63	N	12,46 %
	Gef. 1.	C	81,95	H	5,53	N	— „
	2.	C	81,55	H	5,51	N	— „
	3.	C	—	H	—	N	12,42 „
	4.	C	—	H	—	N	12,56 „ .

0,1615 g und 0,2212 g gaben in 26,52 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,088° und 0,124°.
Mol.-Gew.: 366 und 356.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die Benzollösung des N-Benzylphenyliminoacetonitrils entsteht das Chlorwasserstoffsalz als ein feinkrystallinisches, weißes Pulver, das bei 269°—270° unter Zersetzung schmilzt. Die Kondensation des Phenylaminoessigsäurenitrils verläuft bedeutend komplizierter als bei den Aminonitrilen der fetten Reihe.

In gegebenem Falle ist eine Abspaltung sowohl für Ammoniak als auch für die Nitrilgruppe anzunehmen. Außerdem ist N-Benzylphenyliminoacetonitril nicht das einzige Produkt der Kondensation. Neben diesem gelang es noch, vier verschiedene Verbindungen zu erhalten, von denen einige analysiert wurden: es waren teils krystallinische, teils flüssige, amorphe Verbindungen. Die Isolierung der Produkte der Kondensation des Phenylaminoessigsäurenitrils, welche gewisse Schwierigkeiten bietet, wird fortgesetzt. Die Frage über die Kondensation dieses Nitrils wird wegen ihrer Kompliziertheit in einer besonderen Abhandlung erörtert werden.

α-Aminocyklohexancarbonsäurenitril und α-Iminodicyklohexancarbonsäurenitril,



und $C_6H_{10}(CN)—NH—(CN)C_6H_{10}$.

Da N. D. Selinsky und G. L. Stadnikoff[1]), die zum erstenmal die α-Aminocyklohexancarbonsäure synthetisierten,

[1]) Ber. 39, 1728 (1906).

ihr bisher unbekanntes Nitril aber nicht dargestellt haben, so soll es hier beschrieben werden. 87 g Cyklohexanon wurden 36 Stunden lang mit einer konzentrierten Lösung von 65 g KCN und 55 g NH_4Cl auf einer Maschine geschüttelt. Die Mischung blieb 7 Tage lang ruhig stehen, worauf das rohe Aminonitril in Äther aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und mit trockenem HCl-Gas gesättigt wurde. Das ausgefallene Salz wurde auf einem Filter abgesaugt und mit trockenem Äther ausgewaschen (60 g Salz erhalten). Es ist ein feinkrystallinisches, weißes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich, schmilzt unter Zersetzung bei 187°—189°.

0,1626 g gaben nach Carius 0,1468 g AgCl.

$C_7H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 22,11 Gef. 22,32 %.

Die konzentrierte wäßrige Lösung dieses Salzes wurde mit Äther durchgeschüttelt, wodurch eine unbedeutende Quantität eines dicken Öles von Cyklohexanongeruch extrahiert wurde. Hierauf wurde die Wasserlösung mit 21 g KOH versetzt und wieder mit Äther extrahiert. Die Extraktion wurde gründlich mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dickes, farbloses Öl von Amingeruch zurück. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Seine wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silbercyanid. Schon nach einer Stunde beginnt das Öl auf einem Uhrglase große plattenförmige Krystalle zu bilden, die, aus Äther umkrystallisiert, bei 26°—27° schmolzen (45 g erhalten, d. h. 40 % der Theorie).

0,1658 g und 0,3288 g gaben in 21,84 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,317° und 0,622°.

$C_7H_{12}N_2$ (M. = 124). Mol.-Gew.: 126 und 127.

Diese Bestimmung, sowie die obige Chlorbestimmung zeigen, daß die Verbindung reines α-Aminocyklohexancarbonsäurenitril ist. Es wurde in drei Portionen geteilt. Die eine Portion wurde in einem offenen Glase bei Zimmertemperatur (18°—25°) stehen gelassen. Anfangs blieb das Nitril flüssig, nach einiger Zeit fing es allmählich an, kleine blattähnliche Krystalle zu bilden. Nach 2 Wochen wurden die Krystalle auf einem porösen Teller abgepreßt und aus Äther umkrystalli-

siert. Die zweite Portion des Aminonitrils wurde in 150 ccm Wasser gelöst. Nach 2 Stunden begannen aus der Lösung glänzende, kleine, plattenförmige Krystalle auszufallen. Die Quantität derselben vergrößerte sich allmählich. Nach zwei Wochen wurden sie abfiltriert, auf einem Filter mit Wasser gewaschen und aus Äther krystallisiert.

Die dritte Portion wurde 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt und auf ein Uhrglas abgegossen. Nach 2 Tagen wurden die Krystalle auf einem porösen Teller abgedrückt und aus Äther umkrystallisiert.

In allen drei Fällen wurde eine und dieselbe Verbindung erhalten, da alle drei Portionen der Krystalle den gleichen Schmelzpunkt hatten und vollständig gleich löslich waren. In Wasser sind sie unlöslich, in Äther und Alkohol leicht löslich. Die Substanzmengen für die weiteren Bestimmungen wurden den drei verschiedenen Portionen entnommen.

0,2492 g gaben 0,6653 g CO_2 und 0,2057 g H_2O.
0,2698 g gaben 43,6 ccm N bei 20° und 746 mm.

$C_{14}H_{21}N_3$ (M. = 231).	Ber.	C	72,72	H	9,09	N 18,18 %
	Gef. 1.	C	72,79	H	9,10	N — „
	2.	C	—	H	—	N 18,05 „ .

0,2010 g und 0,4268 g gaben in 17,85 g Benzol eine Erstarrungspunkterniedrigung von 0,270° und 0,555°.

Mol.-Gew.: 221 und 230.

So entsteht als Produkt der Kondensation des α-Aminocyklohexacarbonsäurenitrils unabhängig von den Bedingungen die gleiche Verbindung: nämlich α-Iminodicyklohexancarbonsäurenitril.

Das Chlorwasserstoffsalz des α-Iminodicyklohexancarbonsäurenitrils wird durch trockene HCl in der Ätherlösung des Nitrils als feinkrystallinisches, weißes Pulver erhalten, in Methyl- und Äthylalkohol gut löslich, in Äther unlöslich. Schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 119°—122°. Wasser zersetzt das Salz in Säure und freie Base.

Über den Mechanismus der Streckerschen Reaktion;

von

A. Snessarew.

Die Synthese der α-Aminonitrile nach der Streckerschen Methode[1]) durch Wirkung von Blausäure auf Ammoniakverbindungen der Aldehyde führt, wie bekannt, zur Bildung zweier Endnitrile: Aminonitrile als Hauptprodukte und Iminonitrile als Nebenprodukte in sehr kleiner Menge. Es existieren jetzt mehrere Erklärungen des Mechanismus dieser Reaktion. Wenn man sich dieselbe in zwei selbständig verlaufenden Prozessen denkt, so muß man zugeben, daß in dem Teile derselben, der zur Bildung des Aminonitrils führt, alle Phasen klar, durch Tatsachen bestätigt sind, und daß zwischen diesen und der üblichen Erklärung eine vollständige Übereinstimmung herrscht. Nach den Synthesen von Tiemann[2]) und Eschweiler[3]) blieb kein Zweifel, daß die Aminonitrile durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxynitrile, die mittelständige Produkte sind, entstehen. Gleichzeitig mit Tiemann erhielt Lipp[4]) als ein Nebenprodukt durch Einwirkung von Blausäure auf Isobutyraldehydammoniak das Nitril der Hydrooxyisobutylameisensäure. In letzter Zeit berührten N. Selinsky und G. Stadnikoff[5]) diese Frage. Nach ihrer Erklärung entsteht in der ersten Phase aus den Aldehyden oder Ketonen und Blausäure ein Oxynitril, welches mit Ammoniak reagiert, um ein Aminonitril zu bilden. Da zwischen Ammoniak und dem Aminonitril eine gewisse Ähnlichkeit vorhanden ist, so dehnte G. Stadnikoff[6]) diese Erklärung auf die Bildung der Iminonitrile aus. Das Oxynitril reagiert mit dem Aminonitril und gibt, indem es 1 Mol. Wasser abspaltet, ein Iminonitril. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion wird durch Synthesen der asymmetrischen Iminonitrile bestätigt.

---

[1]) Ann. Chem. 75, 28 (1850).
[2]) Ber. 13, 381 (1880); 14, 1967 (1881).
[3]) Ann. Chem. 278, 231 (1894).
[4]) Ann. Chem. 205, 10 (1880).
[5]) Russ. Journ. 38, 722 (1906).
[6]) Dissertation 1910.

Gleichzeitig wurde inbetreff der Nebenbildung der Iminonitrile eine andere Meinung von E. Erlenmeyer[1]) geäußert. Bei der Darstellung der freien Aminonitrile bemerkte er ihre scharf ausgesprochene Fähigkeit, sich zu kondensieren und dabei Ammoniak abzuspalten. Die Bildung der Iminotrile erklärte E. Erlenmeyer durch diese besondere Eigenschaft der Aminogruppe. Dieser Ansicht war auch Passavant[2]), welcher das α-Iminopropionitril aus dem entsprechenden freien Aminonitril erhalten hatte, sowie Lipp[3]), der die Kondensation des α-Aminoisovaleronitrils beobachtet und Eschweiler[4]), der die Amino-, Imino- und Nitriloacetonitrile studiert hat. Man sollte denken, daß eine Erklärung der Nebenbildung von Iminonitrilen mit den erwähnten Beobachtungen auf irgend eine Weise in Übereinstimmung stehen sollte. G. Stadnikoff aber verwirft diese Beobachtungen vollständig. Auf S. 15 seiner Dissertation sagt er: „Die Erklärungen von E. Erlenmeyer entsprechen nicht den Tatsachen," und die zweite These derselben Dissertation lautet: „Iminonitrile entstehen durch Wechselwirkung der Aminonitrile und α-Oxynitrile, und nicht durch die Kondensation zweier Moleküle Aminonitril unter Ammoniakabspaltung, wie es E. Erlenmeyer und seine Mitarbeiter annehmen." Diese in der oben angeführten These ausgedrückte Ansicht findet sich in allen Arbeiten von Stadnikoff auf dem Gebiete der Iminosäuren wieder. Dieser Autor ist der Meinung, daß die Aminonitrile beständige Verbindungen sind, der Kondensation unfähig, und daß die Iminonitrile nur unter Mitwirkung der Oxynitrile entstehen können. Derselben Ansicht sind auch, wie es scheint, Polstorff[5]), Franzen[6]) und Scheibler[7]) über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Formaldehyd.

Um die Grundlosigkeit solcher Behauptungen zu zeigen und die Beständigkeit einiger bis jetzt noch nicht beschriebener Aminonitrile zu untersuchen, wurde der Versuch gemacht, die

---

[1]) Ann. Chem. **200**, 128 (1879) und **177**, 106 (1875); Ber. **14**, 1868 (1881). [2]) Ann. Chem. **200**, 120 (1880).

[3]) Ann. Chem. **204**, 8 (1880). [4]) Ann. Chem. **278**, 231 (1894).

[5]) Chem. Centr.-Bl. 1912, S. 490.

[6]) Chem. Centr.-Bl. 1912, S. 706.

[7]) Chem. Centr.-Bl. 1912, S. 1009.

α-Iminonitrile durch Kondensation zu erhalten. Wenn es sich erweisen ließ, daß die Fähigkeit zur Kondensation der ganzen Reihe der Aminonitrile eigen ist und sich unter verschiedenartigen Bedingungen scharf äußert, so würde dadurch die Ansicht von E. Erlenmeyer eine tatsächliche Begründung gewinnen. Außerdem müßte man zugeben, daß die Streckersche Reaktion komplizierter ist, als sich die erwähnten Autoren vorstellen, da man für die Nebenbildung der Iminonitrile zwei parallele, zu denselben Produkten führende Wege zugeben müßte. In der voraufgehenden Abhandlung, „Die Synthesen in der Reihe der α-Iminonitrile", sind bereits die Endprodukte der Kondensation der von uns herangezogenen α-Aminonitrile beschrieben worden. Diese Abhandlung sollte auf eine andere wichtige Seite des Prozesses aufmerksam machen, und zwar auf die Dauer dieser Kondensation und auf die dabei beobachtetete Ammoniakabspaltung.

In der weiter unten angegebenen Tabelle ist alles zusammengebracht, was bekannt ist bezüglich der Existenzdauer verschiedener α-Aminonitrile. In der dritten Abteilung der Tabelle ist der Zeitraum angegeben, der zwischen der Ausscheidung von freien Aminonitrilen aus den Chlorwasserstoffsalzen bis zum Erscheinen von Krystallen der entsprechenden Iminonitrile abläuft. Die Löslichkeit derselben ist hier nicht in Betracht gezogen. Wahrscheinlich können die großen Zeiträume, die bei dem 6. und 7. Aminonitril beobachtet wurden, gerade durch die Löslichkeit erklärt werden, da die entsprechenden Iminoverbindungen sich durch besonders leichte Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln auszeichnen.

Die bis jetzt bekannten α-Aminonitrile	Beobachtet von	Zeitraum
1. $CH_3(CN)NH_2$	Eschweiler	Zersetzt sich leicht
2. $CH_3.CH(CN)NH_2$	Passavant; Snessarew	Zersetzt sich ebenfalls leicht, ungefähr 1 Stde.
3. $(CH_3)_2CH.CH(CN)NH_2$	Lipp	10—12 Stunden
4. $C_6H_{13}CH(CN)NH_2$	Erlenmeyer u. Siegel	Sehr kurze Zeit
5. $C_6H_5CH_2CH(CN)NH_2$	Erlenmeyer u. Lipp	2—3 Stunden
6. $(CH_3)_2C(CN)NH_2$	Snessarew	Ungefähr 6 Tage
7. $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CN)NH_2$	„	Ungefähr 6 Tage
8. $C_6H_5CH(CN)NH_2$	„	3—4 Stunden
9. $C_6H_{10}(CN)NH_2$ 1:1	„	Ungefähr 2 Stunden

Das Nitril der Aminocyklohexancarbonsäure (9.) befand sich in einer Wasserlösung; die anderen wurden ohne Lösungsmittel angewandt. Die Ammoniakabspaltung wurde bei allen bekannten Aminonitrilen beobachtet und mehrmals in der Literatur erwähnt. Bis jetzt waren die fünf ersten Aminonitrile untersucht worden. Wir haben noch vier neue Aminonitrile untersucht, von denen zwei zu der fetten, die anderen zu der aromatischen und hydroaromatischen Klasse gehören.

Die Ammoniakabspaltung wurde verschiedentlich konstatiert. Erstens wurde das durch sein Chlorwasserstoffsalz gereinigte und gründlich getrocknete Aminonitril in ein Gefäß, welches mit drei Waschflaschen in Verbindung stand, eingeführt. In die erste Waschflasche wurde ein mit Phenolphtalein befeuchtetes Papier und ein rotes Lackmusblättchen gebracht, in die beiden anderen eine bestimmte Menge titrierter Schwefelsäure eingegossen. Dieser Apparat wurde ein paar Tage lang bei Zimmertemperatnr ruhig stehen gelassen. Sehr bald veränderte sich die Farbe der Indikatoren. Von Zeit zu Zeit wurde der Apparat evakuiert, wobei Ammoniak von der Schwefelsäure absorbiert wurde. Nach zwei, drei Wochen wurde die Konzentration der Schwefelsäure durch Titration ungefähr bestimmt. Es wurde jedesmal die Neutralisation eines Teiles der Säure durch Ammoniak festgestellt.

Um zu beweisen, daß die Menge des abgespaltenen Ammoniaks ziemlich bedeutend ist, soll der Versuch mit dem Nitril der α-Aminopropionsäure näher beschrieben werden.

Aus 18 g Aminopropionitril, das bei 12 mm zwischen 138° und 140° siedete, spaltete sich eine solche Quantität Ammoniak ab, die 0,78 g H_2SO_4 neutralisierte. Für den Versuch wurden 150 ccm H_2SO_4 (Titer 0,049171) genommen. Nach der Ammoniakabsaugung wurde die Säure mit Kaliumhydroxydlösung (Titer 0,02364) titriert. Für 10 ccm Säure gebrauchte man 21,4 ccm Kaliumhydroxydlösung.

Da Ammoniak von dem Aminonitril teilweise zurückgehalten wird, so ist seine vollständige Entfernung mit großen Schwierigkeiten verbunden. Für unsere Ziele aber genügt es, uns qualitativ von der Ammoniakabspaltung zu überzeugen, und ferner war die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Endprodukte der Kondensation, die Iminoverbindungen, gerichtet. Beim Sieden der α-Aminonitrile geht die Ammoniakabspaltung

so schnell vor sich, daß man den Eindruck hat, als ob eine Ammoniaklösung siedete.

Die Literaturangaben, sowie unsere Beobachtungen gestatten nicht, die α-Aminonitrile als beständige Verbindungen zu bezeichnen. Ungeachtet dessen, daß einige davon bei 10 bis 12 mm Druck überdestilliert werden können, bleibt im Destillationskolben immer ein bedeutender krystallinischer Rückstand der Iminoverbindung, der auf partielle Zersetzung deutet.

Aminonitrile, die aus den Aldehyden erhalten worden waren, d. h. gerade solche, die nach der Methode von Strecker entstehen, sind immer stark zur Zersetzung neigende Verbindungen, während die aus Ketonen gewonnenen Aminonitrile viel beständiger sind. Bei α-Aminoisobutyronitril aus Aceton und bei dem Aminonitril der Cyklohexancarbonsäure aus Cyklohexanon kann man nach 4 Monaten keine Veränderung bemerken, wenn dieselben hermetisch verschlossen aufbewahrt werden; dagegen lassen sich Amino-, Propio-, Isovalero- und Capronitrile durch keine Vorsichtsmaßregeln vor Zersetzung schützen. Die Fähigkeit, Ammoniak abzuspalten, besitzen auch andere Aminoverbindungen. Ganassini[1]) zeigte, das Glykokoll, Alanin, Asparagin, Asparaginsäure und Glutaminsäure sich bei Licht in entsprechende Aldehyde, Ammoniak und Kohlensäure zersetzen. Gibs[2]) konstatierte die Zersetzung des Anilins ohne Zutritt der Luft in Azophenin, $C_6H_2(N.C_6H_5)_2(NH.C_6H_5)_2$, Ammoniak und Benzol. Die Arbeiten von Johnson und Burnham[3]) zeigen uns, daß die Verbindung von Schwefelwasserstoff und Aminoacetonitril — das Thioamid des Glykokolls —, $NH_2.CH_2.CS.NH_2$, äußerst unbeständig ist. In Alkohollösung spaltet es Ammoniak ab und gibt Thioglycylglycinthioamid, $NH_2.CH_2.CS.NH.CH_2.CS.NH_2$, welches weiter bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Ammoniak in Dithiopiperazin übergeht.

Bei Beurteilung der Frage, wie die Nebenbildung der α-Iminonitrile bei der Reaktion von Strecker verläuft, muß man, in Anbetracht der Unbeständigkeit der α-Aminonitrile, der großen Leichtigkeit, mit der sie Ammoniak abspalten und

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1913, S. 153.
[2]) Chem. Centr.-Bl. 1911, S. 604.
[3]) Chem. Centr.-Bl. 1911, S. 768.

der geringen Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den Oxy- und Aminonitrilen, besonders bei den höchsten Gliedern, zu dem Ergebnis gelangen, daß für eine Ablehnung der Ansichten von E. Erlenmeyer und seiner Mitarbeiter über die Bildung der Iminonitrile bei der Streckerschen Reaktion kein tatsächlicher Grund vorliegt. Im Gegenteil, alles, was über die α-Aminonitrile bekannt ist, zeigt, daß diese die ausgesprochene Fähigkeit haben, unter Ammoniakabspaltung in Iminoverbindungen überzugehen.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie II der k. k. Deutschen Franz-Joseph-Technischen Hochschule zu Brünn.

Über Vorgänge bei der Oxydation von Indigo;

von

Hugo E. Wagner.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Oxydation des Indigos mittels Permanganat näher zu studieren; es war dabei vor allem beabsichtigt, die Bedingungen, unter denen möglicherweise der Theorie entsprechende Mengen an Permanganat verbraucht werden, auszumitteln. Bekanntlich gibt gerade die von F. Mohr[1]) eingeführte Methode der Bestimmung des Indigos durch Kaliumpermanganat Titrationswerte, welche mit der Theorie nicht übereinstimmen und die einen Minderverbrauch an Oxydationsmittel erkennen lassen. Die Ursache dieser Erscheinung sollte untersucht und möglichst weitgehend aufgeklärt werden, umsomehr, als nicht allein theoretisches Interesse, sondern auch das Studium technischer Verfahren über Indigo Veranlassung zur Arbeit gaben.

Die titrimetrischen Oxydationsmethoden zur Bestimmung des Indigos basieren durchwegs auf der Ansicht, daß Indigo (Indigodisulfonsäure) gemäß der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2C_8H_5NO_2$$

[1]) Dinglers polyt. Journ. **132**, 363 (1854).

glatt zu Isatin[1]) oxydiert wird, gleichgültig, welches Oxydationsmittel zur Verwendung gelangt. Doch nicht immer ist die Oxydation vollkommen der Gleichung entsprechend. So wirkt bei den Methoden von Berthollet[2]), Schlumberger[3]) und Bolley[4]) sicherlich das freie Chlor nicht allein auf unoxydierten Indigo, sondern auch auf dessen Spaltungsprodukte ein. Pennys Verfahren[5]) entspricht der Theorie; bei jenem von Kinlay[6]) ist dagegen, entsprechend der Reaktionskoppelung durch die zugesetzte Oxalsäure, bereits ein 19,8% betragender Minderverbrauch an Bichromat vorhanden. Während Ullgren[7]) die Fehler, entstanden durch das Vorhandensein von Indigrot, Indigbraun und Indigleim, durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Ferricyankali zu vermeiden sucht, sind nach Skalweit[8]) vergleichbare Resultate über den Indigotingehalt eines Indigos nur durch Titration mit verdünnter Salpetersäure bei einer Verdünnung von 1:5000 zu erhalten. F. Mohr[9]) verdünnt bekanntlich Indigolösung (1:1000) mit der zehnfachen Menge Wasser und titriert tropfenweise unter beständigem Umrühren mit n/10-Permanganatlösung bis zum Eintreten eines grünfreien Brauntones, wodurch mit 316,2 Teilen Kaliumpermanganat 750 Teile Indigblau oxydiert werden.[10]) Nach J. Skalweit[11]) hingegen sei bei dieser Methode der Grad der Verdünnung von Einfluß auf das Ergebnis und würde Indigblau in richtiger Verdünnung (1:10000) durch Permanganat völlig zu Isatin oxydiert, genau nach obiger Gleichung der Theorie entsprechend.

---

[1]) bzw. Isatinsulfonsäure.

[2]) Dinglers polyt. Journ. 84, 369 (1842).

[3]) Dinglers polyt. Journ. 84, 369 (1842).

[4]) Bolley, Handb. d chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 3. Aufl., S. 320 (1865); Dinglers polyt. Journ. 119, 114 (1851).

[5]) Dinglers polyt. Journ. 128, 208 (1853).

[6]) Chem. News 1863, S. 284; Zeitschr. analyt. Chem. 3, 230 (1864).

[7]) Dinglers polyt. Journ. 179, 457 (1866); Journ. Chem. Soc. 3, 217 (1865); Ann. Chem. 136, 96 (1865).

[8]) Repert. analyt. Chem. 4, 247.

[9]) Dinglers polyt. Journ. 132, 363 (1854); Mohrs Titriermethoden, 4. Aufl., S. 712 (1874).

[10]) Mohrs Titriermethoden, 4. Aufl., 712 (1874); 6. Aufl. v. Classen, S. 800 (1891).

[11]) Repert. analyt. Chem. 4, 247.

Die bei dieser Methode auftretenden Unterschiede gegenüber dem nach anderen Verfahren ermittelten Gehalt, wie sie sich insbesondere bei der Titration natürlichen Indigos ergeben, sind größtenteils auf die ebenfalls Oxydationsmittel verbrauchenden Begleitkörper zurückzuführen. Eine stattliche Anzahl von Vorschlägen und Modifikationen, unter denen namentlich jene von C. Rawson[1]), E. Donath und R. Strasser[2]), W. Holtschmidt[3]), M. Hönig[4]), C. Rawson[5]), J. Grossmann[6]), C. Bergtheil und R. Briggs[7]), W. Bloxam[8]) und W. Heinisch[9]) erwähnt seien, suchten diese Fehlerquelle durch Beseitigung der Fremdkörper oder durch geeignete Sulfurierungsmethoden zu beheben. Dennoch bestätigten die neueren Arbeiten von v. Cochenhausen[10]), von N. Cholin[11]), ferner von O. Miller und J. Smirnoff[12]), daß tatsächlich bei Verwendung von Kaliumpermanganat selbst bei chemisch reinem Indigotin ein geringerer Verbrauch an Oxydationsmittel, als ihn die Gleichung:

$$5\,C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4$$
$$= 10\,C_8H_4NO_2(SO_3H) + 4\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 6\,H_2O$$

verlangt, eintritt.

---

[1]) Chem. News 51, 255 (1885); Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1888, S. 131.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 7, 11, 47 (1894).

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 12, 451, 475 (1899).

[4]) M. Hönig, Festschr. d. k. k. Technischen Hochschule in Brünn 1899, S. 259.

[5]) Vgl. auch Rawsons spätere Arbeit im Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 251 (1899); Zeitschr. angew. Chem. 12, 506 (1899).

[6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 308 (1905); Chem.-Ztg. 29, 333 (1905).

[7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 729 (1906); Chem. Zentr.-Bl. 1906, II, S. 1531.

[8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 735 (1906); Chem. Zentr.-Bl. 1906, II, S. 1532. — Vgl. die Erwiderung von C. Rawson im Journ. of the Soc. of Dyers and Colour., 22, 306, 330 (1906).

[9]) Brünner Monatsschr. f. Textilind. 16, 131 (1909).

[10]) Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 1888, S. 458; Muspratts Chemie, 4. Aufl., III. Bd., S. 158.

[11]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1521 (1904); Chem. Zentr.-Bl. 1905, I, S. 880.

[12]) Ber. 41, 1363 (1908).

Gerade bei Benutzung von Permanganat zeigt sich nun, daß, obwohl die Oxydation mit dem ersten Tropfen zugesetzter Titrierflüssigkeit einsetzt, der Reaktionsverlauf, wie es scheint, anfangs deutlich langsamer als gegen Schluß der Titrierung vor sich geht. Diese Erscheinung kann nicht, wie bei der Oxydation von Oxalsäure durch Permanganat, auf eine Beteiligung der induzierenden Reaktion: Mn''-Salz—$KMnO_4$[1]) zurückzuführen sein, sondern, wie aus den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen hervorgeht, auf die als beschleunigend wirkend erkannte Isatinsulfonsäure. Erst wenn diese in einer gewissen Menge während der Titration selbst gebildet ist, wird sie unter eigener Betätigung in den weiteren Reaktionsvorgang eingreifen. Dies läßt die Annahme zu, daß sich aus den bereits gebildeten Oxydationsprodukten des Indigos unter Mitwirkung des Wassers und des Oxydationsmittels ein vorübergehend auftretendes Primäroxyd bildet, welches (in der oder den Folgenreaktionen) die den Minderverbrauch an Permanganat verursachende Beschleunigung bewirkt. Übereinstimmend mit den Primäroxydtheorien von Manchot[2]) und Skrabal[3]) ist demnach hier ein Oxydationsprodukt des Indigos selbst der Beschleuniger, welcher als Träger der Sauerstoffwirkung die Katalyse und damit den Minderverbrauch an Oxydationsmittel hervorruft. Da ferner das Wasser an der Reaktion beteiligt ist, verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach die Spaltung des Indigomoleküls bei der Oxydation nicht symmetrisch, sondern ungleichartig und, soweit die Versuche bisher ersehen lassen, geht dieselbe wahrscheinlich teilweise analog der Reduktion vor sich.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend ergab sich, die mir gewordene Aufgabe dahin auszuführen, den Einfluß des Mangansulfats, der Temperatur, der Säuremenge, des Luftsauerstoffs, des Wassers usw., sowie in erster Linie denjenigen der sich bei der Reaktion bildenden Spaltungsprodukte, der Isatinsulfonsäure, wie des Isatins zu studieren. In dem nachstehend angeführten Kapitel sind diese Untersuchungen zusammengestellt

---

[1]) Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 1 (1904).
[2]) Ann. Chem. **325**, 93 (1902).
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 1 (1904).

und deren Ergebnisse am Schlusse der Arbeit zusammengefaßt.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung[1]) des verwendeten Indigos geschah nach dem Verfahren von A. v. Baeyer und V. Drewsen[2]), da nach deren Ausführungen völlig reiner Indigo erhalten werden kann. Hierzu diente ein von der Farbenfabrik Kalle & Co., A.-G., Biebrich a/Rh. freundlichst überlassenes Indigosalz T[3]), wofür dieser Firma auch an dieser Stelle nochmals wärmstens gedankt sei. Durch Überführung desselben in die wasserlösliche Bisulfitverbindung[4]) und Zusatz von Natronlauge zur filtrierten, verdünnten Lösung wurde der Indigo als tiefblauer Niederschlag abgeschieden, dieser nach dem Ansäuern mit Essigsäure gesammelt, mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) bis zur vollständigen Abwesenheit von Eisen gewaschen, die anhaftende Säure durch Nachwaschen mit kochendem Wasser entfernt und der Indigo sodann bei 110° getrocknet. Um vorhandenes Indirubin[5]), das sich deutlich noch nachweisen ließ, zu entfernen, wurde das Produkt mit absolutem Alkohol extrahiert und so 60% der Theorie an reinem, getrockneten Farbstoff erhalten.

Der dargestellte Indigo enthielt neben einer Spur Gips

---

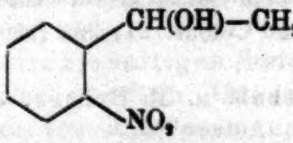
[1]) Ein synthetisches Handelsprodukt, entsprechend gereinigt, enthielt noch immer:

97,02 % Indigotin,
1,46 „ Indirubin,
0,30 „ organische Stoffe,
0,56 „ Feuchtigkeit und
0,66 „ Asche.

Von einer weiteren Reinigung und Verwendung desselben wurde abgesehen.

[2]) Ber. 15, 2856 (1882); 16, 2205 (1883).

[3]) Bekanntlich das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon,



[4]) Vgl. D.R.P. 73377 von Kalle & Co., A.-G. Biebrich a/Rh.

[5]) Vgl. Baeyer u. Drewsen, Ber. 15, 2860 (1882).

0,081% Feuchtigkeit.[1]) Die Elementaranalyse des getrockneten Indigos ergab folgende Zahlen:

I. 0,3068 g lieferten 0,1049 g H_2O und 0,8258 g CO_2.
II. 0,1724 g lieferten 0,0581 g H_2O und 0,4635 g CO_2.
III. 0,6182 g lieferten 60,2 ccm N bei 19,8° und 742,3 mm.
IV. 0,4079 g lieferten 39,9 ccm N bei 20,2° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (100%):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	73,238	73,41	73,32	—	—	%
H	3,845	3,826	3,77	—	—	„
N	10,711	—	—	10,80	10,84	„.[2])

Maßanalytisch wurde der Gehalt an Indigo einerseits nach der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]), ferner von A. Wangerin und D. Vorländer[4]) ausgearbeiteten Reduktionsmethode mittels Hydrosulfit, andererseits nach der von Edm. Knecht und Eva Hibbert[5]) geschaffenen Titantrichloridmethode bestimmt.[6])

Für das erstere dieser Verfahren geschah die Bereitung der zur Titration dienenden Hydrosulfitlösung gemäß der Vorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[7]) durch Auflösen von 3—4 g Hydrosulfit konz. B.A.S.F.-Pulver in 1 l vorher ausgekochtem Wasser, dem zuvor 25 ccm Natronlauge von 25° Bé. zugesetzt wurden. Unter Leuchtgas aufbewahrt und mit Benzol überschichtet, wurde der Gehalt dieser Titerflüssigkeit mittels einer Lösung von Kristallponceau 6R (1:1000) von bekanntem Farbstoffgehalt, den Angaben von Grandmougin und Havas[8]) entsprechend, festgestellt.

---

[1]) Eine weitere Reinigung wurde mit Rücksicht auf die Arbeiten von Perkin [Proc. Chem. Soc. 22, 198 (1906); Chem. Zentr.-Bl. 1906, II, S. 1434] und Grandmougin u. Dessoulavy [Ber. 42, 3636, 4218, 4401 (1909)] vermieden.

[2]) Nach Methode von Dumas bestimmt. Berechnung nach Treadwells Lehrbuch d. anal. Chem., 4. Aufl., II, S. 320 (1907).

[3]) Vgl. die Broschüre „Indigo rein B.A.S.F." der Badischen Anilin- und Sodafabrik (1908), S. 14, 17, 19 und 20.

[4]) Zeitschr. f. Farb.- u. Textil-Chem. I, 281 (1902).

[5]) Journ. Soc. of Dyers and Colour. 21, 292 (1905); dann Ber. 38, 3318 (1905); 40, 3819 (1907).

[6]) Vgl. hierzu: C. Bergtheil u. R. Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 729 (1906).

[7]) Vgl. das Buch: „Indigo rein B.A.S.F." dieser Firma (1908), S. 17.

[8]) Chem.-Zeitg. 36, 1168 (1912).

Die Sulfonierung des Indigos erfolgte nach Wangerin und Vorländer[1]) durch halbstündiges Erhitzen von 1 g des feinst gepulverten Indigos mit 10 ccm konz. Schwefelsäure im kochenden Wasserbade. Die Titration geschah ebenfalls gemäß den Angaben der letztgenannten Autoren[2]) unter gleichzeitiger Bestimmung des „Wasserwertes", der Korrektur für den Luftsauerstoff von je 100 ccm 0,1 prozent. Indigolösung; als Mittel von vier Bestimmungen ergab sich ein Gehalt von 99,90% Indigo.[3])

Für die Titantrichloridmethode nach E. Knecht und E. Hibbert[4]) kam zur Ermittelung des Reduktionswertes Mohrsches Salz[5]) zur Verwendung. 19 g des Indigos wurden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde lang im kochenden Wasserbade sulfoniert[6]), nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen und auf $^1/_2$ l eingestellt. 50 ccm dieser Indigolösung, mit 50 ccm einer 20prozent. Seignettesalzlösung versetzt, wurden kochend im kräftigen Kohlensäurestrom mit der Titanchlorürlösung titriert, bis der blaue Ton über Grün in reines Gelb bis Goldgelb überging.[7]) Nach dieser Bestimmung ergaben sich 99,94% Indigo.

---

[1]) Zeitschr. f. Farb.- u. Textil-Chem. I, 283 (1902).

[2]) A. a. O. S. 281 (1902).

[3]) Z. B. bei Bestimmung I. 1 g Indigo zu 1000 ccm gelöst. Normalfaktor der Hydrosulfitlösung F = 0,11254.

Verbr. für 100 ccm Indigolösg. (1 : 1000) allein . . 7,00 ccm Hydrosulfit.
„ „ 100 ccm „ „ +100 ccm Wasser 7,23 ccm „
„ „ 100 ccm „ „ +150 ccm „ 7,34 ccm „

Daher verbraucht für 100 ccm Indigolösung 6,772 ccm Hydrosulfitlösung bei Berücksichtigung des Wasserwertes.

$$6{,}772 \times 0{,}11254 \times 0{,}131 = 0{,}099838 \text{ g Indigo,}$$

entsprechend 99,84 % Indigo.

[4]) Journ. Soc. of Dyers and Colour. 21, 292 (1905); Ber. 38, 3318 (1905); 40, 3819 (1907).

[5]) E. Knecht, Ber. 36, 1551 (1903); 40, 3824 (1907).

[6]) Vorschrift von E. Knecht, Ber. 38, 3318 (1905) und 40, 3819 (1907).

[7]) Bei indirubinhaltigen Sorten ist der Endton stets ein braunstichiges bis bräunliches Gelb. Unreinere Indigosorten müssen entweder nach der von J. Grossmann [Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 308 (1905); Chem. Zentr.-Bl. 1905, I, S. 1484] oder von W. Bloxam (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 735 (1906)] angegebenen Modifikation oder nach

Den Ausgangspunkt für die weitere, eigentliche Aufgabe — die Ermittelung der Reaktionsbedingungen bei der Oxydation des Indigos durch Permanganat — bildete die Arbeit von O. Miller und J. Smirnoff[1]), welche in jüngster Zeit den Verlauf dieser Reaktion von neuem untersuchten. Sie titrierten Indigo bei einer Verdünnung von 1:26000 und gaben als Konzentrationsgrenze, innerhalb welcher die Reaktion mit Indigotin und Permanganat auszuführen sei, für quantitative Zwecke die Konzentrationen 1:18000 bis rund 1:100000 an, weil die innerhalb dieser Grenze zulässigen Verdünnungen:

„1. den kleinsten Sauerstoffwerten entsprechen und

2. der Verbrauch an Oxydationsmittel der Indigokonzentration proportional ist.“[2])

Miller und Smirnoff haben somit in Übereinstimmung mit Mohr festgestellt, daß bei der Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung der Sauerstoffverbrauch entgegen der Theorie um eine konstante Menge — 12,6% — zu gering gefunden wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist weder in der Zusammensetzung des Indigotins, noch in einer teilweisen Oxydation desselben beim Sulfonieren zu suchen.

Ich habe die eben angedeuteten Versuche von Miller und Smirnoff in mäßig erweiterter Form, jedoch unter genau den gleichen von ihnen angegebenen Bedingungen wiederholt. In allen Fällen kam ebenfalls nicht allein für die Herstellung

---

Möhlau und Zimmermanns Methode [Zeitschr. f. Farb.- u. Textil-Chem. II, 189 (1903)] oder mittels 80 prozent. Schwefelsäure nach Binz u. Kufferath [Ann. Chem. 325, 196 (1902)] vorerst gereinigt werden, da die Verunreinigungen einerseits den Übergang zu der außerdem undeutlich werdenden Endreaktion erschweren, andererseits ganz oder teilweise mitbestimmt werden.

[1]) Ber. 41, 1363 (1908).

[2]) Sie ziehen demnach aus ihren Versuchen folgende Schlüsse: „1. Indigotin ist ein einheitlicher Körper und entspricht der von Dumas angegebenen Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$. — 2. Bei der Indigooxydation in schwefelsaurer Lösung mittels Permanganat (unter Ausschluß von Nebenreaktionen) oxydieren 316,2 Teile $KMnO_4$ 749,2 Teile Indigotin oder 100 Teile Indigotin erfordern 42,26 Teile $KMnO_4$, Zahlenwerte, welche mit den seinerzeit von F. Mohr gefundenen praktisch zusammenfallen. — 3. Die Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung verläuft nicht nach der bekannten theoretischen Gleichung, sondern nach einer solchen, deren einfachster Ausdruck der folgende ist: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_{1,75}$.“

der Lösungen, sondern auch zu deren Verdünnungen ein nach G. Hulett[1]) mit Bichromat und Schwefelsäure durch zweimaliges Destillieren[2]) gereinigtes Wasser zur Verwendung. Die Indigolösung enthielt 0,4993 g Indigotin, die Permanganatlösung genau 0,5000 g $KMnO_4$ im Liter. Alle Titrationen, auch die späteren, wurden in 1 l fassenden Bechergläsern[3]) von niedriger Form, zweckmäßig auf einer weißen Papierunterlage oder Porzellanplatte ruhend, unter gleichmäßigem ständigen Umrühren (Turbine) bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Ergebnisse seien in der nachfolgenden Tabelle (I.), S. 386, zusammengestellt.

Wie aus derselben ersichtlich, ergibt sich mit Ausnahme des Versuches Nr. 1 ein trotz verschiedener Indigokonzentration gleicher Minderverbrauch an Permanganat, der auch bei einer Verdünnung von 1:10000 noch dieselbe Größe wie bei den übrigen sonst angewandten Konzentrationen besitzt. Es ist demnach auch bei dieser Konzentration, ja, wie später gezeigt werden soll[4]), auch bei noch höher konzentrierten Lösungen der Verbrauch an Oxydationsmittel der jeweilig vorhandenen Indigomenge proportional.

Beim Sulfonieren des Indigos nach der Vorschrift von Miller und Smirnoff entstanden dennoch geringe Mengen von Schwefeldioxyd, deutlich durch den Geruch erkennbar. Mit Rücksicht darauf, daß W. Holtschmidt[5]), W. Bloxam[6]), W. Koppeschaar[7]), W. Heinisch[8]) und die Badische Anilin- und Sodafabrik[9]) Vorschläge, bzw. Methoden zur Sulfonierung des Indigos unter Vermeidung etwaiger Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 297 (1896).

[2]) Beim zweiten Mal unter Zusatz von Ätzbaryt zum ersten Destillat.

[3]) Vgl. W. Heinisch, Brünner Monatsschr. f. Textilind. 16, 131 (1909).

[4]) Vgl. S. 388 (Versuche nach Skalweit).

[5]) Zeitschr. angew. Chem. 12, 451, 475 (1899).

[6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 735 (1906); Chem. Zentr.-Bl. 1906, II, S. 1532.

[7]) Zeitschr. analyt. Chem. 38, 1 (1899).

[8]) Brünner Monatsschr. f. Textilind. 16, 131 (1909).

[9]) Vgl. deren Buch: „Indigo rein B.A.S.F.", 2. Aufl., S. 17 u. 18 (1908).

I. Versuche nach Miller und Smirnoff.

Nr.	Verwendete Indigolösung in ccm	Enthält mg Indigo	Dazu ccm H_2O	Verdünnung der Indigolösung	Verbrauch an $KMnO_4$ in ccm	Entspricht mg $KMnO_4$	Sollten theoret. verbraucht werden ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Indigo theoretisch	Entspricht mg Indigo nach Mohr	Ergibt $KMnO_4$-Minderverbauch in Gewichtsprozenten	$\frac{KMnO_4}{\text{Indigomenge}}$ in ccm
1	5	2,496	600	1 : 242 000	2,21	1,105	2,409	2,289	2,620	8,28	0,4420
2	12,5	6,241	„	1 : 98 000	5,26	2,630	6,024	5,449	6,236	12,68	0,4208
3	25	12,482	„	1 : 50 000	10,53	5,265	12,047	10,909	12,484	12,59	0,4212
4	50	24,965	„	1 : 26 000	21,06	10,530	24,095	21,818	24,968	12,59	0,4212
5	75	37,447	„	1 : 18 000	31,59	15,795	36,143	32,727	37,452	12,59	0,4212
6	100	49,930	„	1 : 14 000	42,12	21,060	48,190	43,636	49,936	12,59	0,4212
7	125	62,412	„	1 : 11 600	52,68	26,340	60,238	54,576	62,456	12,54	0,4214
8	150	74,895	„	1 : 10 000	63,14	31,570	72,285	65,407	74,857	12,65	0,4210

Stets wurde auf grünfreies Gelb, bzw. Goldgelb eingestellt.

dioxydbildung bekanntgaben[1]), zog ich es vor, die Sulfonierung des Indigos immer wie folgt vorzunehmen:

1 g des feinst gepulverten Indigos wird mit 15 g konz. Schwefelsäure und einer größeren Anzahl Granaten in ein Pulverglas von etwa 150—200 ccm Inhalt gebracht, durchgerührt, verschlossen und durch 6 Stunden unter öfterem Umschwenken bei 50°—55° sulfoniert; die erkaltete tiefblaue Lösung wird mit Wasser verdünnt und zu 1 l bei 15° aufgefüllt.[2])

Daß der bei der Titration erhaltene Endton der Lösung, gleiche Verdünnung vorausgesetzt, außer von der Qualität des Indigos auch von der Art und dem Grade der Sulfonierung — wenn auch gering — beeinflußt wird, braucht wohl kaum besonders angeführt zu werden. Folgende Tabelle (II.) gibt hierüber ein kleines Bild:

II. Einfluß der Sulfonierung auf den Endton.

Nr.	Verwendet ccm Indigo	Entspricht mg Indigo	Sulfoniert bei °C.	Sulfoniert durch Stdn.	Dazu ccm H_2O	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Endton
1	12,5	25	95—100	1	612,5	21,08	Reinst grünfreies Reingelb
2	25	25	55	7½	600	21,08	Rein grünfr. Reingelb, eine Spur schwächer als vorher
3	25	25	30—33	10	600	21,08	Wie vorher, doch eine Spur schwächer
4	25	25	18—20	70	600	21,08	Eine Spur schwächer als bei Nr. 3
			Synthetischer Handelsindigo				
5	25	24,625	65	7½	600	20,77	Grünfreies, bräunliches Gelb
6	25	24,625	95—100	1	600	20,77	Grünfreies, bräunliches Goldgelb, viel stärker bräunlich als vorher

[1]) Vgl. auch die von J. Wangerin u. D. Vorländer in der Zeitschrift f. Farb.- u. Textil-Chem. I, 283 (1902) angeführte Tabelle über die Sulfonierung von Indigo mit Schwefelsäure verschiedener Stärken.

[2]) Zur Kontrolle, ob aller Indigo vollkommen sulfoniert worden ist, kann man die verdünnte Lösung vor dem Auffüllen durch ein vorher benetztes Filter filtrieren und dasselbe hierauf mit heißem Wasser nachwaschen.

Durch einen genauen Vergleich der Endtöne im Kalorimeter von Wolff wurde die mit freiem Auge erkennbare „Abschwächung" des rein gelben Tones bestens bestätigt.

Bei weiterer Verfolgung der unteren Konzentrationsgrenze, bis zu welcher der Minderverbrauch an Permanganat noch konstant bleibt, ergab sich die eigenartige Tatsache, daß, entgegen den Angaben Skalweits[1]), der Minderverbrauch ungefähr bis zu einer Verdünnung von 1:4000 noch derselbe bleibt, wie aus folgender Tabelle (III.) ersehen werden möge:

III. Versuche nach Skalweit, mit chemisch reinem Indigo ausgeführt.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Verdünnung	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Art der Titration	Endton
1	25	25	287,5	1:12 500	21,08	Langsam tropfenweise bei Zimmertemperatur (20°)	Stets absolut grünfreies Goldgelb, bzw. reines Goldorange, bzw. fast braunstichig erscheinendes Goldorange. Jeder Ton der niederen Verdünnung war bei gleicher Schichtenhöhe deutlich intensiver gelb als derjenige nächst höherer Verdünnung
2	„	„	225	1:10 000	„		
3	„	„	175	1: 8 000	„		
4	„	„	125	1: 6 000	„		
5	„	„	100	1: 5 000	„		
6	„	„	75	1: 4 000	„		
7	„	„	50	1: 3 000	21,30		
8	„	„	25	1: 2 000	21,65		
9	„	„	0	1: 1 000	22,30		
10	12,5	„	6,25	1: 750	22,55		
11	„	„	0	1: 500	22,90		

Selbstredend trat hierbei der gelbgrüne Übergangston bei gleicher Permanganatmenge bei den höheren Konzentrationen immer später auf. In keinem Versuche wurde der theoretisch erforderliche Verbrauch an Permanganat (von 24,13 ccm) auch nicht annähernd erreicht. Aber auch eine Prüfung mit einem indirubinhaltigen, synthetischen Handelsprodukt zeigte, daß mit demselben ebenso noch normale Titration bei Verdünnungen unter 1:10000 möglich ist, was aus der nachstehend angeführten Tabelle (IV.) zu ersehen ist.

[1]) J. Skalweit, Repert. d. analytischen Chemie 4, 247; vgl. auch Muspratts Chemie (4. Aufl.) III. Bd., S. 158 (1891).

IV. Versuche nach Skalweit, mit synthetischem Handelsindigo ausgeführt.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Verdünnung	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Art der Titration	Endton
1	25	24,624	225	1 : 10 000	20,77	Langsam tropfenweise bei 20°	Stets absolut grünfreies, doch immer braunstichiges Goldgelb bis Goldorange; der Braunstich wächst mit der Konzentration, ist aber auch in den verdünntesten Lösungen vorhanden.
2	„	„	125	1 : 6 000	20,77		
3	„	„	100	1 : 5 000	20,77		
4	„	„	75	1 : 4 000	21,12		
5	„	„	25	1 : 2 000	21,90		
6	„	„	0	1 : 1 000	22,80		

Da die Ursache des Minderverbrauchs an Permanganat weder in der Zusammensetzung des Indigotins[1]), noch in einer teilweisen Oxydation desselben beim Sulfonieren[1]) zu suchen ist, könnte man zu der Vermutung veranlaßt werden, daß möglicherweise das bei der Titration entstehende Mangansulfat einen beschleunigenden Einfluß oder, da alle Titrierungen bei Luftzutritt ausgeführt wurden, sauerstoffübertragende Wirkung ausübt, um so mehr, als diese Eigenschaft der Mangansalze schon lange bekannt ist.[2]) Bei Zusatz von Mangansulfat zur Indigolösung müßte dann der Minderverbrauch an Permanganat mit der jeweils zugesetzten Menge des Mangansalzes wachsen. Die ausgeführten Versuche hierüber sind in der folgenden Tabelle (V.) zusammengestellt, wobei zur genaueren Einstellung stets gleich starker Endtöne die titrierten Indigolösungen durch Verwendung des Wolffschen Kolorimeters mit dem „Typton“ verglichen wurden.

---

[1]) Siehe S. 384; vgl. hierzu Miller u. Smirnoff, Ber. 41, 1363 (1908).

[2]) Vgl. C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904, S. 111, 156 u. 195; W. Jorissen, Zeitschr. angew. Chem. 12, 521 (1899); Derselbe, Zeitschr. physik. Chem. 31, 142 (1899); Jorissen u. Reicher, Zeitschr. f. Farb.- u. Textil-Chem. II, 157 (1903); A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem. 42, 77 (1904).

V. Versuche mit $MnSO_4$-Zusatz.

Nr.	Indigo verwendet ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Dazu ccm $MnSO_4$ 5:100 ccm	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Ind. theor.	Entspricht mg Ind. nach Mohr	Art der Titration	Endton	Anmerkung
					I. Serie.					
1	25	25	600	0	21,08	21,841	24,992	Tropfenweises Zufließenlassen der $KMnO_4$-Lösung. Temperatur 20°.	Reines Gelb, frei von jedem Grünstich	Typton
2	„	„	„	0,1	„	„	„			
3	„	„	„	1	„	„	„			
4	„	„	„	5	21,06	21,820	24,968			
5	„	„	„	10	21,02	21,779	24,921			
6	„	„	„	20	20,98	21,738	24,873			
7	„	„	„	50	20,90	21,655	24,778			
8	„	„	„	100	20,60	21,343	24,423			
					II. Serie.					
1	25	12,5	600	0	10,54	10,9207	12,496		Blasses Reingelb (grünfrei)	Typton
2	„	„	„	0,1	„	„	„			
3	„	„	„	1	10,52	10,900	12,472			
4	„	„	„	5	10,48	10,858	12,425			
5	„	„	„	10	10,42	10,806	12,355			
6	„	„	„	25	10,36	10,7339	12,283			
7	„	„	„	50	10,30	10,672	12,211			
8	„	„	„	100	10,23	10,5993	12,128			

100 ccm der $MnSO_4$-Lösung enthielten genau 5 g kryst. $MnSO_4$ + 4 aq.

Wenn auch berücksichtigt werden muß, daß größere Mengen vorhandener Mangansalze eine andere Wirkung als geringe Quantitäten derselben auszuüben vermögen, so zeigten doch die beiden Versuchsreihen, daß Mangansalze hier im allgemeinen keinen beschleunigenden Einfluß äußern und daß derselbe somit auch bei den bei der gewöhnlichen Titration entstehenden geringen Mengen Mangansulfat — 21,08 ccm obiger Permanganatlösung liefern 10,067 mg $MnSO_4$ — gänzlich außer Frage steht. Weitere Versuche ähnlicher Art bestätigten ebenfalls, daß der Minderverbrauch nicht durch eine mögliche sauerstoffübertragende Wirkung der Mangansalze verursacht sein kann; bei Anwesenheit größerer Mengen der letzteren (5 g) scheinen hier lediglich Komplexsalzbildungen mitzuspielen und diese die geringe Abnahme des Permanganatverbrauchs hervorzurufen.

Um einen eventuellen Einfluß der Temperatur auf die Titration kennen zu lernen, wurden die nachfolgend in der Tabelle (VI.), S. 392 zusammengestellten Versuche durchgeführt.

Die Versuche zeigen, daß erst die Siedetemperatur den Minderverbrauch — obzwar nur wenig — verringert. Niemals wurde, selbst in durch längere Zeit ausgekochten Lösungen, der theoretisch erforderliche Permanganatverbrauch (von 24,13 ccm) auch annähernd erreicht. Doch scheint insbesondere aus der zweiten Versuchsreihe hervorzugehen, daß Temperaturen zwischen 40° und 90°, bzw. 60° und 80° einen mäßig beschleunigenden Einfluß auszuüben vermögen, wie dies auch bei genauer Einstellung auf das reine Gelb des „Typtons“ im Verbrauch an Permanganat zum Ausdruck kommt.

Aber auch die in der Lösung vorhandene Menge an Schwefelsäure ist nicht ganz ohne Wirkung auf den Verbrauch an Titrierflüssigkeit. Wie aus den in nachstehender Tabelle (VII.) S. 393 angeführten drei Versuchsreihen ersichtlich ist, übt sie allgemein einen bei geringer Menge gar nicht, bei größerer Konzentration dagegen deutlich zur Geltung kommenden, verzögernden Einfluß aus, der naturgemäß mit der Konzentration der Säure und namentlich mit der Temperatur, obzwar nie proportional, wächst.

VI. Titration bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enth. mg	Dazu ccm H_2O	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Temp. in ° C	Entspricht mg Indigo theoretisch	Entspricht mg Indigo nach Mohr	Art der Titration	Endton	Anmerkungen
					I. Serie.					
1	25	25	600	21,08	20	21,841	24,992	langsam, tropfenweise	reingelb, grünfrei	Typton
2	„	„	„	„	„	„	„	rasch, auf einmal zugeg.	desgl.	
3	„	„	„	24,13*)	„	25,001	—	langsam	etwas stärker als bei Nr. 1	*) Theor. erforderliche Permanganatmenge zugesetzt
4	„	„	„	„ *)	„ kochend	„	—	rasch	wie bei Nr. 3	
5	„	„	„	21,08	98,5	21,841	24,992	langsam	reines Grün	Die stets koch. Lösung mit Beginn d. Kochens titriert.
6	„	„	„	„	„	„	„	rasch	desgl.	
7	„	„	„	22,48	„	23,291	—	langsam	heiße Lösung wie bei Nr. 1	
8	„	„	„	22,90	„	23,726	—	rasch	desgl.	
9	„	„	„	24,13*)	„	25,001	—	langsam	goldgelb, stärker als bei Nr. 1	
10	„	„	„	„ *)	„	„	—	rasch	desgl.	
					II. Serie.					
1	25	25	600	21,08	20	21,841	24,992	Langsam, tropfenweise	reingelb, grünfrei	Typton
2	„	„	„	„	40	„	„		desgl. eine Spur stärker	
3	„	„	„	„	60	„	„		desgl. eine Spur stärker als vorher	
4	„	„	„	„	80	„	„		desgl. eine Spur stärker als vorher	
5	„	„	„	„	90	„	„		heiß eine Spur stärker als vorher	
6	„	„	„	21,50	99	22,276	—		desgl.	
7	„	„	„	22,00	99,3	22,794	—			vorher 1h gekocht
8	„	„	„	22,50	99,5	23,312	—		Die heiße Lösung wie der Typton.	„ 2h „
9	„	„	„	22,90	99,5	23,726	—			„ 4h „
10	„	„	„	22,85	99,5	23,674	—			„ 4½h „

VII. Versuchsreihe mit H_2SO_4-Zusatz.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Dazu konz. H_2SO_4 in g	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Temperatur in °C	Entspricht mg Indigo theoretisch	Art der Titration	Endton	Bemerkungen
					I. Reihe.					
1	25	25	600	0	21,08	20	21,841	Tropfenweise langsam	Grünfreies Reingelb	Typton
2	„	„	„	5	21,10	„	21,861			
3	„	„	„	10	21,15	„	21,913			
4	„	„	„	20	21,28	„	22,048			
5	„	„	„	50	21,79	„	22,576			
6	„	„	„	100	22,33	„	23,146			
					II. Reihe.					
1	25	25	600	0	22,48	(Kochend.) 98,5° bzw. 100,5°	23,291	Die kochende Lsg. tropfenw. langsam titriert; verd. H_2O ersetzt	Heiß auf den Ton von Nr. 1 der 1. Reihe eingestellt	Verdampf. H_2O ersetzt; Ton wird beim Erkalten (20°) etwas grünstichig gelb
2	„	„	„	0	22,28		23,083			
3	„	„	„	10	25,25		26,161			
4	„	„	„	12	27,01		27,985			
					III. Reihe.					
1	25	25	600	0	20,50	0°, nachher 1°	21,240	Tropfenweise langsam bei Eiskühlung	Absolut grünfreies Reingelb	
2	„	„	„	5	20,70		21,447			
3	„	„	„	10	20,90		21,655			
4	„	„	„	20	21,08		21,841			
5	„	„	„	50	21,45		22,225			

Zur weiteren Kontrolle der bislang gewonnenen Ergebnisse führte ich Titrationen im Kohlensäure- und im Sauerstoffstrome durch. Wurde die Lösung ohne vorangehendes Auskochen im fließenden Kohlensäurestrom bei 20° titriert, so ergab sich, wie die erste Versuchsreihe der folgenden Tabelle (VIII.) S. 395 zeigt, trotz verschiedener Verdünnung in keinem Falle ein Mehrverbrauch an Permanganat. Wurde dagegen, wie aus der zweiten Reihe der Versuche ersehen werden kann, die Lösung vor der Titration eine halbe Stunde lang ausgekocht, das verdampfende Wasser durch stets kochendes fortlaufend ersetzt, heiß in die Apparatur[1]) eingeschaltet und die Lösung im kräftigen CO_2-Strom bei 20° titriert, so ergab sich im Mittel ein Mehrverbrauch an Permanganat von etwa 2% im Vergleich zu jenem bei Luftzutritt.

Man sollte zunächst denken, die Luft sei entweder aus der Flüssigkeit nicht vollkommen ausgetrieben oder die Kohlensäure etwas lufthaltig gewesen. Daß dem aber nicht so ist, zeigten die nachfolgenden vier Versuche der Titration bei Luftabschluß (vgl. Tabelle IX, S. 396).

Je 25 ccm (50 ccm) Indigolösung, mit 600 ccm Wasser verdünnt, wurden unter Ersatz des verdampfenden Wassers einerseits 70 Minuten, andererseits 90 Minuten lang gekocht; dann wurde die siedende Lösung mit reinem Xylol[2]) in einer Höhe von 3—3½ cm überschichtet und in fließendem Wasser rasch auf 16° (20°) abgekühlt. Durch die Xylolschicht reichte, etwa bis zur Mitte der Indigolösung, eine mit dem Bürettenende verbundene Kapillare, durch welche die Titerlösung zufloß, während beim Titrieren mit einem Glasstab mäßig gerührt wurde. Es ergab sich auch hier die merkwürdige Tatsache, daß der Minderverbrauch an Permanganat selbst bei Luftabschluß noch derselbe bleibt.

---

[1]) Dieselbe bestand aus einem 500 ccm fassenden, weithalsigen Kolben mit dreifach durchbohrtem Kautschukstöpsel. Durch eine Bohrung reichte eine zu einer Spitze ausgezogene Kapillare, mit dem Bürettenende in Verbindung stehend, bis nahe zum Niveau der Flüssigkeit, während die beiden anderen Bohrungen für den Ein- und Austritt der Kohlensäure vorgesehen waren.

[2]) Wie später durchgeführte Versuche zeigten, ist Xylol als Absperrflüssigkeit gegenüber Luft bei längere Zeit andauernden Operationen nicht geeignet.

VIII. Versuche im CO_2-Strom.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Verdünnung	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Ind. theor.	Entspricht mg Ind. nach Mohr	Differenz an $KMnO_4$ in Gew.-%	Anmerkungen
				I. Reihe.					
1	10	5	300	1:62 000	4,22	4,372	5,003	—12,55	Im CO_2-Strom bei 20° auf grünfreies Gelb bis Goldgelb titriert, ohne die Lösung vorher auszukochen. CO_2 über die Lösung im verschlossenen Kolben geleitet.
2	20	10	„	1:32 000	8,42	8,724	9,982	—12,76	
3	30	15	„	1:22 000	12,64	13,096	14,985	—12,69	
4	40	20	„	1:17 000	16,90	17,510	20,036	—12,45	
5	50	25	„	1:14 000	21,10	21,861	25,015	—12,55	
6	10	10	300	1:31 000	8,43	8,734	9,994	—12,66	
7	20	20	„	1:16 000	16,88	17,489	20,011	—12,55	
8	30	30	„	1:11 000	25,31	26,224	30,006	—12,59	
9	40	40	„	1: 8 500	33,66	34,875	39,906	—12,79	
10	50	50	„	1: 7 000	42,10	43,611	49,913	—12,76	
				II. Reihe.					
1	5	2,5	300	1:122 000	2,20	2,279	—	— 8,82	Bei allen Titrationen die Lösung vorher ½ Stunde lang ausgekocht, hierbei das verdampfende H_2O durch ausgekochtes ersetzt, dann heiß eingeschaltet, nun ständig einen kräftigen CO_2-Strom in die Lösung eingeleitet, währenddessen auf 20° abgekühlt und bei diesem Wärmegrad im fließenden CO_2-Strom auf grünfreies Gelb titriert.
2	10	5	„	1: 62 000	4,32	4,476	—	—10,48	
3	20	10	„	1: 32 000	8,58	8,890	—	—11,11	
4	30	15	„	1: 22 000	12,92	13,386	—	—10,77	
5	40	20	„	1: 17 000	17,28	17,904	—	—10,48	
6	50	25	„	1: 14 000	21,65	22,459	—	—10,23	
7	5	5	300	1: 61 000	4,33	4,486	—	—10,29	
8	10	10	„	1: 31 000	8,58	8,890	—	—11,11	
9	20	20	„	1: 16 000	17,25	17,873	—	—10,64	
10	30	30	„	1: 11 000	26,01	26,949	—	—10,17	
11	40	40	„	1: 8 500	34,75	36,004	—	—10,00	
12	50	50	„	1: 7 000	43,45	45,019	—	— 9,96	

IX. Versuche der Titration bei Luftabschluß.

Nr.	Indigo		Dazu ccm H_2O	Dauer des Kochens in Minuten	Temperatur vor der Titration in ° C	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Indigo theoretisch	Entspricht mg Indigo nach Mohr	Sollten theoretisch verbraucht werden		Minderverbrauch	
	verwendet ccm	enthält mg							an $KMnO_4$	an aktiv. O	an $KMnO_4$	an aktiv. O
1	25	25	600	70	16	21,08	21,841	24,992	24,13 ccm = 12,065 mg	3,05 mg	3,05 ccm = 12,64 %	0,386 mg = 12,64 %
2	„	„	„	90	„	„	„	„				
3	50	50	„	70	20	42,16	43,682	49,984	48,26 ccm = 24,13 mg	6,10 mg	6,10 ccm = 12,64 %	0,771 mg = 12,64 %
4	„	„	„	90	„	„	„	„				

42,16 ccm $KMnO_4$-Lösung entsprechen 5,3316 mg aktivem Sauerstoff.

Bei den im Sauerstoffstrom durchgeführten Titrationen, wovon die folgende Tabelle (X.) S. 398 ein Bild gibt, verringerte sich der Verbrauch an Permanganat bei allen angewandten Konzentrationen durchschnittlich um 2—3%. Die Frage der eventuellen Mitwirkung des atmosphärischen oder gelösten Sauerstoffs bleibt dabei allerdings unentschieden, neigt sich aber der Wahrscheinlichkeit zu, wie auch spätere Versuche zeigen, daß elementarer Sauerstoff an der Reaktion nicht beteiligt ist.

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen somit, daß die Beschleunigung der Reaktion Indigodisulfonsäure–Permanganat weder durch eine Induktion von seiten des entstehenden Mangansulfats, noch durch eine Beteiligung von elementarem Sauerstoff verursacht wird. Es bleibt daher die Vermutung bestehen, daß der Minderverbrauch an Permanganat wahrscheinlich durch die bei der Titration des Indigos entstehenden Oxydationsprodukte hervorgerufen wird. Zu dieser Schlußfolgerung führten die Ergebnisse der in den folgenden Tabellen (XI., XII. und XIII.) S. 399—401 angeführten Versuche der Titration in umgekehrter Folge, bei denen in die entsprechend verdünnte Permanganatlösung die Indigolösung unter stetem Umrühren einfloß.

Wie Vorversuche ergaben, geht bei derlei Titrationen der Ton von der violettroten Farbe des Permanganats über Ziegelrot, Orange und bräunliches Gelb, nach Goldgelb bis Grünlichgelb, welch letzteres bei den „rasch“[1]) durchgeführten Versuchen schon beim kurzen Umrühren in ein grünfreies Gelb umschlägt. Es zeigte sich hierbei, daß je nach der vorhandenen Säuremenge und der Art der Titration die Theorie nicht nur erreicht, sondern auch eine gewisse Menge Indigo außer der theoretisch erforderlichen oxydiert werden kann. So ist z. B. in stark angesäuerter Permanganatlösung bei langsamem tropfenweißen Zufließen der Indigolösung der theoretische Wert auch nicht annähernd erreichbar. Die Ursache dieser Erscheinung findet ihre Erklärung teils in der verzögernden Wirkung der in größerer Menge vorhandenen Schwefelsäure, teils in einer Weiteroxydation der anfangs

[1]) D. h. Zufluß der Titerlösung bei völlig geöffnetem Bürettenhahn.

X. Versuche im Sauerstoffstrom.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Verdünnungen	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Indigo theor.	$KMnO_4$-Minderverbrauch in Gew.-%	Anmerkungen
1	5	2,5	300	1 : 122 000	2,20	2,279	— 8,83	Die Lösung, ohne dieselbe auszukochen, im beständigen O-Strom bei 20° auf reines grünfreies Gelb bis Goldgelb titriert.
2	10	5	„	1 : 62 000	4,16	4,310	—13,80	
3	20	10	„	1 : 32 000	8,10	8,392	—16,08	
4	30	15	„	1 : 22 000	12,12	12,557	—16,28	
5	40	20	„	1 : 17 000	16,15	16,733	—16,33	
6	50	25	„	1 : 14 000	20,20	20,929	—16,28	
7	5	5	300	1 : 61 000	4,15	4,300	—14,01	
8	10	10	„	1 : 31 000	8,12	8,413	—15,87	
9	20	20	„	1 : 16 000	16,43	17,023	—14,88	
10	30	30	„	1 : 11 000	24,76	25,634	—14,49	
11	40	40	„	1 : 8 500	33,00	34,192	—14,53	
12	10	10	300	1 : 31 000	8,34	8,641	—13,59	Hier vorher je 5 g konz. H_2SO_4 zugesetzt, bei 23° titriert.
13	20	20	„	1 : 16 000	16,43	17,023	—14,88	

50 ccm Indigolösung (1 : 1000) erfordern theoretisch 48,2606 ccm $KMnO_4$-Lösung.

XI. Versuche der Titration in umgekehrter Folge, bei 20° ausgeführt.

Nr.	Verwendet ccm $KMnO_4$	Dazu ccm H_2O	Dazu konz. H_2SO_4 in g	Indigolösung		$KMnO_4$ entspricht mg Indigo theoretisch	Temperatur °C	Differenz		Art der Titration	Endton
				verbr. ccm	enthält mg			in ccm Indigo	in Gew.-%		
1	20	600	5	20,72	20,72	20,721	21	—	—	Langsam tropfenweise titriert	Rein stark Grün
2	40	„	5	40,00	40,00	41,442	„	−1,44	− 3,47		Rein Grün, schwächer als vorher
3	„	„	5	38,10	38,10	„	20	−3,34	− 8,06		Schwach rein Grün
4	20	„	0,76	20,72	20,72	20,721	21,5	—	—		Grünfreies Reingelb
5	„	„	0,76	20,72	20,72	„	„	—	—		„ „
6	„	„	0,76	22,00	22,00	„	„	+1,28	+ 3,09		Schwach grünstichig Gelb
7	40	„	—	43,70	43,70	41,442	20	+2,26	+ 5,45		Rein grünfrei, Goldgelb
8	20	„	—	20,72	20,72	20,721	„	—	—		Grünfreies Reingelb
9	40	„	—	41,44	41,44	41,442	„	—	—		„ „
10	20	„	—	21,28	21,28	20,721	„	+0,56	+ 2,70		„ „
11	40	„	—	42,85	42,85	41,442	„	+1,41	+ 3,40		„ „
12	20	„	—	23,72	23,72	20,721	„	+3,00	14,48	rasch	Rein Grün
13	20	600	—	21,40	21,40	20,721	99,5	+0,68	+ 3,28	rasch	Sehr stark Grün
14	„	„	—	21,00	21,00	„	„	+0,28	+ 1,35	„	Stark Grün
15	„	„	—	19,00	19,00	„	„	−1,72	− 8,30	langsam tropfenw.	Grün
16	„	„	—	17,60	17,60	„	„	−3,12	−15,06	dasselbe	Noch grünfreies Gelb

XII. Versuche der Titration in umgekehrter Folge, bei 0° ausgeführt.

Nr.	Verw. ccm $KMnO_4$	Dazu ccm H_2O	Dazu g konzentr. H_2SO_4	Indigolösung: verbr. ccm	Indigolösung: enthält mg Ind.	$KMnO_4$ entspricht mg Indigo theor.	Differenz: in ccm Indigo	Differenz: in Gew.-%	Art der Titration	Endton	Verbr. ccm ca. n/100-$Na_2S_2O_3$	Anmerkungen
1	10	600	5	8,10	8,10	10,3608	−2,26	−21,81	langsam	reingelb	—	
2	„	„	„	10,36	10,36	„	—	—	rasch	„	—	
3	20	„	10	19,05	19,05	20,7216	−1,67	−8,06	langsam	„	—	
4	„	„	„	20,72	20,72	„	—	—	rasch	„	—	
5	20	600	—	20,72	20,72	20,7216	—	—	langsam tropfenw.	reingelb, grünfrei	—	
6	„	„	—	„	„	„	—	—	rasch	„ „	—	Jodausscheid. bei KJ- u. Stärkekleisterzusatz
7	40	„	10	41,44	41,44	41,443	-	—	„	„ „	—	
8	„	„	10	42,20	42,20	„	+0,76	+1,831	„	noch desgl.	—	
9	40	600	10	40,05	40,05	41,443	−1,39	−3,35	Rasch, auf einmal zugesetzt; nach 20 Minuten abgelesen.	rein grünfrei, goldgelb	4,12	3,28% Indigo
10	„	„	„	41,10	41,10	„	−0,34	−0,82		desgl.	3,08	4,13 „
11	„	„	„	41,44	41,44	„	—	—		desgl.	2,95	4,75 „
12	„	„	„	41,50	41,50	„	+0,06	+0,14		desgl.	2,84	4,71 „
13	„	„	„	42,12	42,12	„	+0,68	+1,64		desgl.	2,10	5,02 „
14	„	„	„	42,53	42,53	„	+1,09	+2,63		noch desgl.	1,55	5,12 „
15	„	„	„	43,04	43,04	„	+1,60	+3,86		grünstichig gelb	0,90	5,30 „
16	„	„	„	44,01	44,01	„	+2,57	+6,20		Schwach rein grün	0,29	
17	40	600	10	41,44	41,44	41,443	—	—	rasch	goldgelb	3,00	4,83 „
18	„	„	„	41,50	41,50	„	+0,06	+0,14	„	„	2,87	4,76 „
19	„	„	„	42,55	42,55	„	+1,11	+2,68	„	noch desgl.	1,52	5,11 „
20	„	„	„	41,44	41,44	„	—	—	langsam	„ „	0,85	

1,00 ccm der Indigolösung enthielt genau 1,00 mg Indigo.
1,00 ccm der $KMnO_4$-Lösung enthielt 0,5000 mg $KMnO_4$ = 1,03608 mg Indigo (theor.) = 1,18553 mg Indigo nach Mohr.
1,00 ccm der ca. n/100 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,001291 g J = 0,00008137 g aktiv. O = 0,0006666 g Indigo.

XIII. Versuche der Titration in umgekehrter Folge, ausgeführt bei 18°.

Nr.	Verwendet ccm $KMnO_4$	Dazu ccm H_2O	Dazu konz. H_2SO_4 in g	Indigolösung		$KMnO_4$ entspricht mg Indigo theoretisch	Differenz		Art der Titration	Endton	Verbraucht ccm ca. n/100-$Na_2S_2O_3$	Anmerkungen
				verbr. ccm	enthält mg		in ccm Indigo	in Gew.-%				
1	40	600	5	40,08	40,08	41,448	−1,36	−3,28	Rasch, auf einmal zugesetzt, nach 20 Minuten abgelesen		3,82	2,86 % Indigo
2	„	„	„	41,00	41,00	„	−0,44	−1,07			2,75	3,36 „ „
3	„	„	„	41,44	41,44	„	—	—			2,56	4,12 „ „
4	„	„	„	41,50	41,50	„	+0,06	+0,14		Rein grünfrei, Goldgelb	2,40	4,01 „ „
5	„	„	„	41,95	41,95	„	+0,51	+1,23			2,15	4,69 „ „
6	„	„	„	43,10	43,10	„	+1,66	+4,01			0,60	4,97 „ „
7	„	„	„	43,75	43,75	„	+2,31	+5,57			0,30	6,06 „ „
8	„	„	„	43,86	43,86	„	+2,42	+5,84			0,08	5,97 „ „
9	„	„	„	44,00	44,00	„	+2,56	+6,18		Blasses Grün (Saftgrün)	ø	—
10	„	„	„	44,85	44,85	„	+3,41	+8,23		Rein Grün, unveränderlich	ø	—

gebildeten Oxydationsprodukte seitens des zunächst im reichlichen Überschuß anwesenden Permanganats, wovon die Versuche der Tabelle XI und jene der Tabelle XII (Nr. 1—3) Zeugnis geben.

Man kann dagegen sowohl die neutrale, als auch die sehr schwach schwefelsaure Permanganatlösung langsam und tropfenweise bis zur theoretisch verlangten Menge mit der Indigolösung titrieren. Es gelingt wohl dabei auch, bei gutem Umrühren und vorsichtig geleiteter Titration noch einige Prozente Indigo außer der von der Theorie geforderten Menge nicht allein in neutraler, sondern auch in schwach schwefelsaurer Lösung zu oxydieren. Diese Erscheinung der „Nachoxydation" in neutraler Lösung mag jedoch ganz oder teilweise verursacht werden durch die intermediäre Bildung von Mangani- oder Mangansuperoxydhydraten, welche die bei allen langsam (tropfenweise) durchgeführten Titrationen vorübergehend auftretende, erst zum Schluß verschwindende Trübung erzeugen dürften.

Läßt man hingegen die Indigolösung rasch in einem Strahl zufließen, so glückt es spielend, nicht nur die neutrale, sondern auch die schwach oder stark schwefelsaure Permanganatlösung auf den reinen grünfrei goldgelben Ton theoretisch einzustellen. Gibt man bei flottem Umrühren noch mehr Indigo, am besten gleich, zu, so wird auch dieser bis zu einem gewissen Grade oxydiert, wobei ebenfalls das Goldgelb noch eintritt. Man kann so bei 0° noch gegen 5%, bei 18° noch etwa 6% Indigo außer der theoretischen Menge oxydieren. Erwähnt sei, daß beim raschen Titrieren weder in neutraler, noch in saurer Lösung während des ganzen Vorganges keinerlei Trübung entsteht. Die Erscheinung der „Nachoxydation" kann daher ursächlich nicht dieselbe sein, wie beim tropfenweisen Titrieren. Es zeigte sich alsbald, daß Jodkali und Stärkekleister, immer erst nach dem Eintritt des goldgelben Tons zur Lösung zugefügt, eine Jodausscheidung und damit Bläuung der Flüssigkeit hervorriefen; da diese auch noch auftritt, wenn bereits mehr Indigo, als theoretisch erforderlich, zugegen war, so drängt sich die Annahme eines hier mitspielenden, Sauerstoff abgebenden Körpers, eines Primäroxydes, auf. Naturgemäß ist dasselbe bei 0°

etwas beständiger als bei höheren Temperaturen, weshalb dessen Menge in den Versuchen Nr. 9—16 der Tabelle XII und Nr. 1—9 der Tabelle XIII ungefähr festzustellen versucht wurde. Höhere Temperaturen (18°—20°) haben hingegen auf die langsamere oder raschere Oxydationswirkung des Primäroxydes insofern einen Einfluß, als einerseits der goldgelbe Endton bei 18°—20° zeitlich früher erscheint[1]) als bei 0° und andererseits bei 20° eine größere Indigomenge noch oxydierbar ist als bei der Temperatur von 0°.

In der Rubrik „Anmerkungen" der Tabellen XII und XIII finden sich die außer der Theorie oxydierbaren Indigomengen angeführt, berechnet[2]) aus dem Thiosulfatverbrauch und der weniger oder mehr oxydierten Menge des Indigos. Ein Vergleich zeigt, daß die Menge des vorübergehend gebildeten Primäroxydes namentlich gegen Schluß der Titrierung zunimmt.

Bei Kochhitze gelingt es nie, weder beim raschen noch beim langsamen Titrieren theoretische Verhältnisse zu erlangen (vgl. die Versuche Nr. 13—16 der Tabelle XI).

Weitere Titrationen gewöhnlicher Art, bei denen Permanganat in Indigolösung bei 0° einfloß, zeigten eine geringe mäßige Erhöhung des Minderverbrauchs an Permanganat, die größere Beständigkeit des Primäroxyds bei 0° bestätigend. Daß sich bei den gewöhnlichen Titrationen (20°) dasselbe fast der Beobachtung entzieht, ist jedenfalls sowohl seiner rascheren Oxydationswirkung, als auch seiner geringeren Beständigkeit zuzuschreiben.

---

[1]) Besonders, wenn der theoretische Wert schon überschritten ist.

[2]) Die Berechnung geschah wie folgt: z. B. bei Versuch Nr. 9 der Tabelle XII:

4,12 ccm . 0,6666 = 2,747 mg Indigo (insgesamt)
− 1,39 „ „ (noch zu oxydieren)

1,357 mg Indigo per 41,44 mg (theoret. Menge)

Dies ergibt: 3,28 % Indigo (mehr oxydierbar),

oder bei Versuch Nr. 14 der Tabelle XII:

1,55 ccm . 0,6666 = 1,0333 mg Indigo
+ 1,09 mg (ccm) „ } (insgesamt mehr oxydiert)

2,1233 mg Indigo per 41,44 mg (theoret. Menge)

Dies ergibt: 5,12 % Indigo (mehr oxydierbar).

Nicht allein die Versuche der Indigobestimmung bei Luftabschluß, sondern auch die nach Skalweit wiederholten lassen den Schluß zu, daß an der Beschleunigung während der Titration, wenn auch vielleicht nur vorübergehend, das Wasser beteiligt sei. Diese Schlußfolgerung fand ihre vollste Bestätigung durch die nachfolgend in den beiden Tabellen (XIV. und XV.) S. 405 und 406 zusammengestellten Versuche, wobei Indigo, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst[1]), mit einer Auflösung von chemisch reinem Kaliumbichromat in der gleichen Schwefelsäure[2]) versetzt und einige Zeit lang (3 bis 5 Stunden) stehen gelassen wurde. Nachher zu 3500 ccm verdünnt (Verdünnung 1:14000), konnte die Bestimmung des unoxydierten Indigos durch einfaches Titrieren der so verdünnten Lösung mittels Permanganat bequem durchgeführt werden, zumal Bichromat in schwach schwefelsaurer Lösung bei der angewandten Verdünnung auf Indigo nur äußerst langsam einwirkt.

Ein Vergleich der oxydierten Indigomenge zeigt deutlich den Einfluß des Wassers; es bedarf eines enormen, mehr als doppelten Überschusses, um den gesamten Indigo wirklich zu oxydieren. Wäre die Lösung vollkommen wasserfrei, so würde wahrscheinlich noch weit weniger Indigo, wenn überhaupt normal, d. h. zu Isatin, oxydiert.

Daß man aber auch den angedeuteten Einfluß des Wassers an der Reaktion Indigo–Permanganat selbst zeigen kann, lehren die Versuche der folgenden Tabelle (XV.) S. 406.

Je 25 ccm der schwefelsauren Indigolösung wurden teils ohne, teils nach vorangegangener Verdünnung tropfenweise langsam mit der der Theorie entsprechenden Menge ca. n/10 wässeriger Permanganatlösung bei gutem Umrühren titriert. Jede Probe wurde hierauf nach dem Abkühlen auf 3500 ccm

---

[1]) Die Indigolösung, bereitet durch Auflösen des fein gepulverten Indigos in konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur und häufigem Umschütteln, enthielt genau 10,000 mg Indigo per 1 ccm, ermittelt nach der Hydrosulfit- und Titanchlorürmethode.

[2]) Der Gehalt der ca. n/10 schwefelsauren $K_2Cr_2O_7$-Lösung wurde nach vorherigem vorsichtigen Verdünnen, Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Zusatz zu einer mit Salzsäure angesäuerten KJ-Lösung jodometrisch bestimmt. Es fanden sich 6,8853 mg $K_2Cr_2O_7$ (= 9,1938 mg Indigo) in 1 ccm.

XIV. Versuche der Titration mit schwefelsaurer Bichromat- und schwefelsaurer Indigolösung.

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Zugesetzt ccm an schwefels. $K_2Cr_2O_7$-Lsg.	Temp. in °C. vorher	Temp. in °C. nachher	Sollte theoret. verbraucht werden ccm	H_2O-Gehalt der Gesamtlösung in %	Verbraucht ccm n/10-$KMnO_4$-Lsg.	Wurde Indigo oxyd. in Gew.-%	Endton	Anmerkungen
1	20	200	21,00	22	27,5	21,753	—	—	—	Graublau	
2	25	250	21,00	23	28	27,192	2,05	26,70	10,78	„	Blau noch gut hervortretend, doch schwächer als vorher
3	„	„	30,00	27	28	„	„	23,10	22,81	Blaßblau	
4	„	„	40,00	„	„	„	„	17,65	41,02	Grünlichgrau	
5	„	„	50,00	„	„	„	„	—	—	Rein tiefbraun	Blaufrei
6	25	250	27,19	25	26	27,192	2,05	23,50	21,47	Blau bis Graublau	
7	„	„	40,79	„	„	„	„	17,60	41,19	Graues Dunkelgrün	
8	„	„	54,38	„	„	„	„	11,50	61,57	Kaffeebraun	

Die Schwefelsäure enthielt 97,95 % H_2SO_4; $d = 1{,}8417$ bei 15°;
1 ccm der $K_2Cr_2O_7$ Lösung = 6,885 mg $K_2Cr_2O_7$ = 9,1938 mg Indigo;
1 ccm der ca. n/10-$KMnO_4$-Lösung = 6,221 mg Fe = 7,3005 mg Indigo (theoret.) = 8,35416 mg Indigo (nach Mohr).

Die Berechnung des oxydierten Indigos geschah immer wie folgt: z. B. bei Versuch Nr. 2: 26,70 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung entsprechen

223,05 mg Indigo nach Mohr (unoxydiert gewesen)
250,00 mg Gesamtindigo
26,95 mg Indigo waren oxydiert;

dies ergibt: 10,78 % Indigo, in Gegenwart von 2,05 % H_2O oxydiert.

XV. Versuche der Titration mit schwefelsaurer Indigo- und wässeriger Permanganatlösung.

Nr.	Indigo		Dazu ccm H_2O	Dazu ccm der ca. n/10-$KMnO_4$-Lös.	Temperatur		Theoretisch erforderlich an ccm $KMnO_4$-Lösg.	H_2O-Gehalt der Lösung		Wurde Indigo oxydiert in Gew.-%	Endton	Anmerkungen
	verw. ccm	enthält mg			vorher in ° C	nachher in ° C		vor der Titrat. %	nach der Titrat. %			
1	25	250	–	34,24	17	69	34,246	2,05	43,83	34,84	graustichig blau	
2	„	„	50	„	„	28	„	53,09	65,38	66,92	sehr tief dunkelgrün (blaugrün)	
3	„	„	100	„	20	25	„	69,12	74,98	80,95	tief dunkelgrün	
4	„	„	150	„	„	23	„	76,99	80,42	86,63	desgl.	Schwächer als vorher
5	„	„	200	„	„	21,5	„	81,67	83,91	90,64	desgl.	
6	„	„	250	„	„	20,5	„	84,76	86,35	92,98	dunkelgrün	

Die Schwefelsäure enthielt 97,95% H_2SO_4; $d = 1{,}8417$ bei 15°.

1,00 ccm der ca. n/10-$KMnO_4$-Lösung = 7,3005 mg Indigo (theor.) = 8,35416 mg Indigo (nach Mohr).

Bei Versuch Nr. 1 waren nach dem Verdünnen der Lösung zu 3500 ccm noch 19,50 ccm der ca. n/10-$KMnO_4$-Lösung, bei Versuch Nr. 2 noch 9,90 ccm, bei Nr. 3 noch 5,70 ccm, bei Nr. 4 genau 4,00 ccm, bei Nr. 5 2,80 ccm, bei Nr. 6 noch 2,10 ccm derselben Lösung zur Einstellung auf das grünfreie Gelb des Vergleichstons erforderlich.

Die Berechnung geschah immer folgend, z. B. bei Versuch Nr. 1 (Tabelle XV.):

19,50 ccm . 8,354 = 162,903 mg Indigo (noch unoxydiert)

250,000 mg Indigo (insgesamt vorhanden)

87,10 mg Indigo (waren oxydiert)

oder: **34,84% Indigo.**

verdünnt und die unoxydierte Indigomenge sogleich durch Titrieren mit derselben Permanganatlösung ermittelt, wobei sich in allen Fällen das gewohnte grünfreie Goldgelb leicht und glatt einstellen ließ.

Insbesondere zeigen diese, als auch die vorherigen Versuche deutlich die Beteiligung des Wassers an dem Reaktionsverlauf.

Weitere Versuche der Titration von Indigo mit wässeriger n/10 Kaliumbichromatlösung zeigten, daß bei einer Verdünnung 1:25000 Erhitzen bis zum Kochen und reichlicher Salzsäurezusatz erforderlich ist, um trotz Kochens theoretische Verhältnisse zu erreichen. Eine salzsäurefreie Lösung wird bei der gleichen Verdünnung selbst beim langen Sieden ungemein träge oxydiert. Bei einer Konzentration von 1:1000 dagegen ist das frühere oder spätere Eintreten des Endtons eine Funktion der zugesetzten Salzsäure- oder Schwefelsäuremenge. Die Methode von F. Penny[1]) verläuft nach der Theorie. Geringer Salzsäurezusatz erfordert daselbst ebenfalls höhere Temperaturen, größerer gestattet, bei niederer zu titrieren. Doch kann ein Minderverbrauch an Bichromat weder bei den in schwefelsaurer Lösung, noch bei den nach Penny in salzsaurer Lösung durchgeführten Titrationen beobachtet werden. Das hierbei entstehende Chromisulfat übt keinerlei Verzögerung aus.[2])

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen somit, daß die bei allen gewöhnlichen Titrationen entstehende Beschleunigung, wie bereits eingangs erwähnt, nur durch die Oxydationsprodukte des Indigos selbst unter Vermittlung eines intermediär auftretenden Primäroxyds verursacht wird. Versuche zur Isolierung derartiger Körper sollen eventuell später folgen.

Die Ansicht, daß Isatinsulfonsäure die Beschleunigung hervorruft, findet eine Stütze einerseits in der Nichtbeteiligung des entstehenden Mangansulfats, andererseits wesentlich in einem gerade durch geringe Mengen Isatin oder Isatinsulfonsäure zum Ausdruck kommenden rascheren Verlauf der Oxydation, wie dies die in den folgenden zwei Tabellen (XVI. und XVII.) S. 408 und 409 angeführten Versuche zeigen.

---

[1]) Dinglers polyt. Journ. 128, 208 (1853).

[2]) Vgl. hierzu: W. Jorissen u. L. Reicher, Zeitschr. Farb.- u. Text.-Chem. II, 157 (1903), Fußnote 4.

XVI. Versuche unter Zusatz von Isatinlösung.[1])

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Isatinlösg. dazu ccm	Isatinlösg. enthält mg	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Art der Titration	Anmerkungen
1	25	25	600	0	0	21,08	Tropfenweise langsam bei 18° titriert. Dauer: 5—6 Minuten per Titration.	Grünfreies Gelb
2	„	„	„	0,1	0,1	20,86		
3	„	„	„	0,5	0,5	20,65		
4	„	„	„	1	1	20,57		
5	„	„	„	2	2	20,53		
6	„	„	„	3	3	20,50		
7	„	„	„	4	4	20,50		
8	„	„	„	5	5	20,50		
9	„	„	„	6	6	20,55		
10	„	„	„	8	8	20,65		
11	„	„	„	10	10	20,80		
12	„	„	„	15	15	21,10		Goldgelb
13	„	„	„	20	20	21,29		Tief goldgelb
14	„	„	„	30	30	21,72		„ „
15	„	„	„	40	40	22,10		Orangegelb
16	„	„	„	50	50	22,51		„
17	„	„	„	75	75	23,37		Tief orangegelb
18	„	„	„	100	100	24,20		„ „
19	25	25	600	1	1	20,82	rasch	20,00 ccm rasch zugesetzt, dann tropfenw. titriert.
20	„	„	„	5	5	21,05	„	
21	„	„	„	40	40	22,45	„	20,8 ccm rasch zugesetzt, dann tropfenw. titriert.

15,04 % $KMnO_4$-Minderverbr.

In jedem Versuch wurde auf einen aus dem Normalton (Nr. 1, grünfreies Gelb) und der gleichen Menge zugesetzter Isatinlösg. gebildeten Farbenton eingestellt.

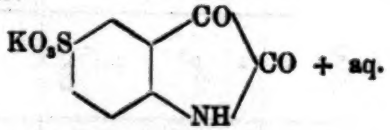
Ein Vergleich beider Tabellen ergibt ferner, daß diese Beschleunigung anscheinend bei Isatin größer, bei der Sulfonsäure dagegen etwas geringer ist. Ja, sie scheint von einer gewissen Menge angefangen, zur Verzögerung zu werden. Diese in beiden Fällen bemerkbare Erscheinung ist aber lediglich auf eine Weiteroxydation (Aktivierung) der zugeführten Lösungen, welche auch bei den kleinsten Mengen einsetzt und

[1]) Das benutzte Isatin stammte von E. Merck-Darmstadt und erwies sich als chemisch rein.

XVII. Versuche unter Zusatz von Isatinsulfonsäure.[1])

Nr.	Indigo verw. ccm	Indigo enthält mg	Dazu ccm H_2O	Isatinsulfonsäure Dazu ccm	Isatinsulfonsäure enthält mg	Verbraucht ccm $KMnO_4$	Art der Titration	Anmerkungen
1	25	25	600	ø	ø	21,08	Langsam tropfenweise bei 17°—18° titriert. Dauer: 5—10 Minuten per Titration.	Grünfreies Gelb
2	„	„	„	0,1	0,173	21,03		
3	„	„	„	0,5	0,866	20,83		
4	„	„	„	1	1,732	20,70		
5	„	„	„	2	3,464	20,59		In jedem Versuch wurde auf einen aus dem Normalton (Nr. 1, grünfreies Gelb) und der gleichen Menge zugesetzter Isatinsulfonsäurelösung gebildeten Farbenton eingestellt.
6	„	„	„	3	5,197	20,56		
7	„	„	„	4	6,929	20,55		
8	„	„	„	5	8,662	20,55		
9	„	„	„	6	10,394	20,63		
10	„	„	„	8	13,859	20,73		
11	„	„	„	10	17,323	20,83		
12	„	„	„	15	25,985	21,03		
13	„	„	„	20	34,647	21,25		
14	„	„	„	30	51,971	21,70		
15	„	„	„	40	69,294	22,13		
16	„	„	„	50	86,618	22,55		
17	„	„	„	75	129,927	23,50		
18	„	„	„	100	173,237	24,48		
19	25	25	600	1	1,732	21,05	rasch	200 ccm rasch zugesetzt, dann langsam austitriert.
20	„	„	„	5	8,862	21,22	„	
								Temp.
21	25	25	600	5	8,662	20,85	langsam	40°
22	„	„	„	„	„	21,70		60°
23	„	„	„	„	„	23,50		99,5° kochend

[1]) Isatinsulfonsaures Kalium stellte ich nach der von G. und A. Schlieper [Ann. Chem. 120, 1 (1860)] gegebenen Vorschrift aus reinem Indigo dar. Die Schwefel- und Wasserbestimmung (bei 160° getrocknet) bestätigte die Formel:



Es kam die 1,00 g Indigo entsprechende Menge desselben, d. i. 2,0234 g (wasserfrei) zu 1000 ccm unter Zusatz von 5,00 g konz. Schwefelsäure zur Lösung, 1,73237 g freie Isatinsulfonsäure gebend.

XVIII. Versuche zum Nachweis der Beschleunigung bei der Titration in umgekehrter Folge.

Nr.	Verwendet ccm $KMnO_4$	Dazu ccm H_2O	Dazu ccm konz. H_2SO_4	Indigolösung: zugesetzt ccm Indigo	Indigolösung: enthält mg Indigo	Art der Titration	Endton	Zurücktitriert mit ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Indigo nach Mohr	Differenz: in ccm Indigo	Differenz: in Gew.-%	Anmerkungen
1	20	600	1	20,72	20,72	Rasch bei voll geöffnetem Bürettenhahn zufließen gelassen; nach 20 Minuten abgelesen (20°).	Goldgelb	—	—	—	—	Theorie
2	„	„	„	21,00	21,00		„	—	—	0,28	1,35	Ausflußzeit v. 50 ccm Lösung aus d. Bürette 28 Sek.
3	„	„	„	21,58	21,58		noch Goldgelb	—	—	0,86	4,15	„ „ „ 25 „ „ „ 25 ccm Pip. 7,5 „
4	„	„	„	22,00	22,00		blaß grünstichig Gelb	0,12	0,142	1,14	5,49	„ „ „ 50 „ „ „ 50 „ „ „ 7,5 „
5	„	„	„	22,50	22,50		reines Grüngelb	0,46	0,545	1,23	5,93	
6	„	„	„	23,00	23,00		Reingrün	0,90	1,067	1,21	5,83	
				Isatinhaltige Indigolösung								
7	20	600	1	42,00	21,00		Goldgelb	—	—	0,28	1,35	
8	„	„	„	44,00	22,00		„	—	—	1,28	6,18	
9	„	„	„	44,30	22,15		noch Goldgelb	—	—	1,43	6,91	
10	„	„	„	45,00	22,50		grünstichig Gelb	0,30	0,355	1,425	6,88	
11	„	„	„	46,00	23,00		schwach Grün	0,63	0,746	1,534	7,40	

Nr.	Verwendet ccm $KMnO_4$	Dazu ccm H_2O	Dazu ccm konz. H_2SO_4	Indigolösung: zugesetzt ccm Indigo	Indigolösung: enthält mg Indigo	Art der Titration	Endton	Zurücktitriert mit ccm $KMnO_4$	Entspricht mg Indigo nach Mohr	Differenz: in ccm Indigo	Differenz: in Gew.-%	Anmerkungen
				Isatinsulfonsäurehalt.		Rasch bei voll geöffnetem Bürettenhahn zufließen gelassen; nach 20 Minuten abgelesen (20°).						
12	20	600	1	20,72	20,72		Goldgelb	—	—	—	—	Theorie
13	„	„	„	21,00	21,00		„	—	—	0,28	1,35	Ausflußzeit v. 50 ccm Lösung aus d. Bürette 28 Sek.
14	„	„	„	21,58	21,58		noch Goldgelb	—	—	0,86	4,15	„ „ „ 25 „ „ „ 25 ccm Pip. 7,5 „
15	„	„	„	22,00	22,00		blaß grünstichig Gelb	0,12	0,142	1,14	5,49	„ „ „ 50 „ „ „ 50 „ „ „ 7,5 „
16	„	„	„	22,50	22,50		reines Grüngelb	0,46	0,545	1,23	5,93	
17	„	„	„	23,00	23,00		Reingrün	0,90	1,067	1,21	5,83	
				Isatinsulfonsäurehaltige Indigolösung								
18	20	600	1	42,00	21,00		Goldgelb	—	—	0,28	1,35	
19	„	„	„	44,00	22,00		„	—	—	1,28	6,18	
20	„	„	„	44,30	22,15		noch Goldgelb	—	—	1,43	6,91	
21	„	„	„	45,00	22,50		grünstichig Gelb	0,30	0,355	1,425	6,88	
22	„	„	„	46,00	23,00		schwach Grün	0,63	0,746	1,534	7,40	

				Isatinsulfonsäurehalt. Indigolösung		Rasch bei voll geöffnetem Bürettenhahn zufließen gelassen; nach 20 Minuten abgelesen (20°).					Theorie
12	20	600	1	43,00	21,50		Goldgelb	—	—	0,78	3,76	
13	„	„	„	44,35	22,17		noch Goldgelb	—	—	1,453	7,01	
14	„	„	„	45,04	22,52		grünstichig Gelb	0,27	0,320	1,48	7,14	
15	„	„	„	46,00	23,00		schw. grün, doch stärk. als b. Nr. 11	0,64	0,758	1,52	7,34	
				Gewöhnliche Indigolösung								
16	20	600	1	25,00	25,00		stark Grün	2,60	3,082	1,20	5,79	
17	„	„	„	„	„	rasch mit Pipette zugeg.	schwächer Grün als vorher	2,15	2,548	1,73	8,34	
18	„	„	„	„	„	rasch zugegossen	schwächer Grün als vorher	1,82	2,157	2,12	10,23	
				Isatinhaltige Indigolösung								
19	20	600	„	50,00	25,00	rasch mit Pipette zugeg.	etwas schwächer Grün als vorher	1,85	2,193	2,09	10,10	
20	„	„	„	„	„	rasch zugegossen	deutl. schwächer Grün als vorher	1,42	1,683	2,60	12,55	
				Isatinsulfonsäurehalt. Indigolösung								
21	„	„	„	50,00	25,00	rasch mit Pipette zugeg.	etwas stärker Grün als bei Nr. 19	1,84	2,180	2,10	10,14	
22	„	„	„	„	„	rasch zugegossen	etwas stärker Grün als bei Nr. 20	1,40	1,659	2,62	12,70	

Ausflußzeit von 50 ccm Lösung aus der Bürette 28 Sekunden
„ „ 25 „ „ „ 25 ccm Pipette 7,5 „
„ „ 50 „ „ „ „ „ 50 „ „ „ 7,5 „

20 ccm $KMnO_4$-Lösung entsprechen theoretisch 20,72 ccm (mg) Indigolösung.
Die verwendete Indigolösung enthielt 0,1 mg Isatin, bzw. 0,1 mg Isatinsulfonsäure im ccm.

nur daselbst nicht zum Vorschein kommt, zurückzuführen. Es ist ja zur Genüge bekannt, daß man zu jeder auf das erste grünfreie Gelb eingestellten Indigolösung, deren Farbton dann den Endpunkt der Bestimmung kennzeichnet, noch reichlich Permanganat zusetzen kann, ohne daß die rote Farbe des letzteren auftritt. Sicherlich ist auch bei allen mit Isatin bzw. Isatinsulfonsäure beschickten Indigolösungen ein kleiner Teil des Permanganats, wahrscheinlich proportional den schon vorhandenen (zugesetzten) Mengen Isatin und Isatinsulfonsäure, zur Aktivierung derselben verbraucht worden. Wiederholt angestellte Parallelversuche berechtigen zu dieser Anschauung. Obige Behauptung ist ferner dahin zu erweitern, daß die Beschleunigung, trotzdem anscheinend bei der Sulfonsäure geringer, unter den Oxydationsprodukten des Indigos bei der Isatinsulfonsäure den Maximalbetrag erreiche.

Es sei mir noch gestattet, die durchgeführten Versuche zum Nachweis der Beschleunigung beim Einfließenlassen von Indigo in Permanganatlösung anzuführen. Die vorstehende Tabelle (XVIII.) S. 410 und 411 enthält diese Versuche zusammengestellt.

Es zeigt sich auch hier eine durch die Gegenwart des der Indigolösung zugesetzten Isatins oder der Isatinsulfonsäure verursachte Beschleunigung, welche sich nicht allein durch die außertheoretisch oxydierte Indigomenge, sondern auch durch die Farbe des Endtons nach dem Zusatz gleicher Mengen Indigolösung verrät. Daß der Endton im Versuch Nr. 15 etwas stärker grün als bei Versuch Nr. 11, dabei aber noch deutlich schwächer grün als im Versuch Nr. 6 war, ist nur dem stärkeren Färbevermögen des Isatins zuzuschreiben. Erst durch rasches Zugießen der gesamten abgemessenen Indigolösung wird auch hier durch die Beschleunigung seitens der Zusätze die sonst „mehroxydierte“ Indigomenge von 12,6% ebenfalls oxydiert.

Zusammenfassung.

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß der von F. Mohr[1]), von v. Cochenhausen[2]), von O. Miller[3]),

[1]) F. Mohr, Titriermethoden (4. Aufl.) S. 700 (1874).
[2]) Siehe Muspratts Chemie (4. Aufl.) 3, 159 (1891).
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 24, 275 (1892).

von N. Cholin[1]) und neuestens von O. Miller und J. Smirnoff[2]) beobachtete Permanganatminderverbrauch tatsächlich (im Mittel) 12,6% beträgt. Bei chemisch reinem Indigo bleibt derselbe bereits bei Verdünnungen über 1:4000, bei dem synthetischen Handelsprodukt über 1:5000 konstant.

Ein Zusatz von Mangansulfat zur Indigolösung vor der Titration zeigt bei kleinen Mengen gar keine, bei beträchtlichen Mengen (3—5 g kryst. $MnSO_4$) eine geringe Vergrößerung des Permanganatminderverbrauchs.

Die im Sauerstoff- und Kohlendioxydstrom angestellten Versuche lassen eine Nichtbeteiligung des atmosphärischen Sauerstoffs erkennen. Die bei Luftabschluß bewirkten Bestimmungen bestätigen dies, und die sich hieraus ergebende Vermutung, daß das Wasser selbst an der Reaktion beteiligt ist, wird durch die in wasserarmen Lösungen (konzentrierter Schwefelsäure) durchgeführten Titrationen voll erwiesen.

Tropfenweises langsames Einfließenlassen von Indigo- in schwach angesäuerte Permanganatlösung gestattet, theoretische Verhältnisse herbeizuführen. Rascher Indigozusatz zeigt bei gleicher Arbeitsweise ebenfalls die sonst stets auftretende Beschleunigung. Schnelles Zugießen erhöht dieselbe. Erst durch die als beschleunigend wirkend erkannten Zusätze von Isatin oder Isatinsulfonsäure kann der raschere Verlauf der Oxydation beim Zugießen der die Zusätze enthaltenden Indigolösung auf 12—13% Indigomehrverbrauch getrieben werden.

Allgemein lassen die Versuchsreihen die Mitwirkung eines sich vorübergehend bildenden labilen Primäroxyds erkennen, das, erst bei der Titration aus den Oxydationsprodukten des Indigos entstanden, die den Minderverbrauch an Permanganat verursachende Beschleunigung bewirkt. Daß dieses Primäroxyd nur aus den Oxydationsprodukten, vorzugsweise oder nur aus der Isatinsulfonsäure gebildet sein kann, zeigen die mit Permanganat unter Zugabe von Isatin oder dessen Sulfonsäure oxydierten Indigolösungen.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1521 (1904); Chem. Zentr.-Bl. 1905, I, S. 880.

[2]) Ber. **41**, 1363 (1908).

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, Herrn o. ö. Professor Gustav Ulrich nicht allein für die Anregung zu dieser Arbeit, sondern auch für das bei der Durchführung derselben bewiesene rege Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. — Weitere Untersuchungen über dieses Arbeitsgebiet sind im Gange.

Brünn, Februar 1914.

Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung.

Synthese einiger Chlorpropane und ihrer Derivate;

von

H. J. Prins.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. J. Böeseken habe ich die von ihm gefundene Reaktion des Aluminiumchlorids mit $CHCl_2.COCl$ verfolgt.[1]) Dabei fand ich, daß das $CHCl_2.COCl$, mit $AlCl_3$ in Chloroformlösung erwärmt, eine beträchtliche Menge asymmetrisches C_3Cl_7H lieferte neben HCl und CO.[2])

Zur näheren Identifizierung versuchte ich dieses Heptachlorpropan auf anderem Wege darzustellen. Auf Grund theoretischer Betrachtungen über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids erschien es mir möglich, aus Pentachloräthan und Chloroform unter Austritt von Chlorwasserstoff in Gegenwart des genannten Katalysators das Heptachlorpropan aufzubauen. Dies gab eine ausgezeichnete Ausbeute an Heptachlorpropan. Da das Pentachloräthan durch $AlCl_3$ in C_2Cl_4 und HCl gespalten wird, konnte man auch vom C_2Cl_4 erwarten, daß es imstande wäre, Chloroform zu addieren, was ebenfalls unter Einfluß von $AlCl_3$ glatt gelingt.

Die analogen Synthesen von Krapiwin[3]) und Darzens[4]) waren mir damals unbekannt. Genannte Autoren haben den

---

[1]) Diss. H. J. Prins, Technische Hochschule Delft, Oktober 1912 (Verlag von W. D. Meinema).

[2]) Böeseken, Rec. trav. chim. 29, 108.

[3]) Chem. Centr.-Bl. 1910, I, S. 1335. Vgl. auch Kondakow, dies. Journ. [2] 48, 467.

[4]) Compt. rend. 150, 707.

Vorgang der Reaktion auch nicht näher verfolgt. — Weiter unten werde ich versuchen darzutun, daß diese Vorgänge zu den allgemeinen Additionsreaktionen gehören, welche unter Einfluß von Katalysatoren wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, H_2SO_4 usw. zustande kommen. Das aus $CHCl_3$ und C_2Cl_5H oder C_2Cl_4 entstandene Produkt[1]) war identisch mit dem Heptachlorpropan von Fritsch.[2])

Die Ausdehnung dieser Additionsreaktion auf andere Halogenmethane und Halogenäthylene war durch Änderung der Umstände möglich.[3]) Während das genannte Heptachlorpropan durch Erhitzen bis zum Sieden während ±20 Stunden von 1 Mol. C_2Cl_4 in 2 Mol. $CHCl_3$ mit wenig $AlCl_3$ (±1/5 Mol.) quantitativ entsteht, bilden C_2Cl_3H und $CHCl_3$ unter diesen Umständen neben Harz nur sehr hoch siedende Produkte, von denen ich einige in meiner Dissertation beschrieben habe. Diese Schwierigkeit war jedoch zu überwinden durch eine geringere Konzentration von C_2Cl_3H und niedrige Temperatur, während das feingepulverte $AlCl_3$ durch fortwährendes Schütteln in steter Bewegung erhalten wurde. Dadurch sind die folgenden Synthesen gelungen:

$$CHCl_3 + CHCl{=}CCl_2 = CHCl_2.CHCl.CCl_3,$$
$$CCl_4 + CHCl{=}CCl_2 = CCl_3.CHCl.CCl_3,$$
$$CHCl_3 + CHCl{=}CHCl = CHCl_2.CHCl.CHCl_2,$$
$$CCl_4 + CHCl{=}CHCl = CHCl_2.CHCl.CCl_3,$$
$$CHCl_3 + CHCl{=}CH_2 = C_3Cl_4H_4,$$
$$CHBr_3 + CHBr{=}CHBr = CHBr_2.CHBr.CHBr_2.$$

Heptachlorpropan (asymm.). Formel: $CHCl_2.CCl_2.CCl_3$.

Sdp. 247°; bei 43 mm 147°; bei 9 cm 164°.

Schmp. 29,4°. $d_4^{34,0} = 1{,}8048$.

Einen annähernd konstanten Schmelzpunkt beobachtet man nur in größerer Menge (±200 g). Durch 1 Mol. alkoholisches Kali geht das C_3Cl_7H in C_3Cl_6 über. Man kann diese Reaktion zur Bestimmung des Molekulargewichtes benutzen, da die Reaktion schnell und quantitativ verläuft; hierbei wird Phenolphtalein als Indikator gebraucht.

Die Chloratome der CCl_3-Gruppe im C_3Cl_6 sind sehr beweglich, sowohl durch Natriumalkoholat als durch konzentrierte

[1]) Böeseken u. Prins, Versl. K. A. v. W., Amsterdam 1910, S. 685.
[2]) Ann. Chem. 297, 312. [3]) D.R.P. Nr. 261 689.

Schwefelsäure werden sie angegriffen. Durch Schwefelsäure entsteht dabei erst bei 110°—120° $CCl_2.CCl.COCl$, das jedoch sofort in Trichlorakrylsäure, $CCl_2.CCl.COOH$, übergeht, die sich beim Abkühlen krystallinisch ausscheidet.[1])

Hexachlorpropylen. Formel: $CCl_2{=}CCl.CCl_3$.

Sdp. 210°, bei 15 mm 99°.

Das Hexachlorpropylen bildet mit $AlCl_3$ ein krystallinisches Additionsprodukt. Brom wird selbst bei monatelanger Bestrahlung durch direktes Sonnenlicht nicht aufgenommen; die sogenannte „Doppelbindung" ist, wenigstens was ihre Aktivität gegenüber Brom betrifft, verschwunden. Wie zu erwarten, ist die Aktivität einer C—C-Bindung abhängig sowohl von den an den C-Atomen haftenden Gruppen, wie von dem einwirkenden Agens.[2]) Die Einführung der CCl_3-Gruppe an Stelle eines Chloratoms in $CCl_3{=}CCl_2$ bezeichnet eine größere Beanspruchung der betreffenden C-Atome, welche die Doppelbindung zum Verschwinden bringt, wenigstens was die Additionsfähigkeit gegenüber Brom betrifft. Gegenüber Chlor ist das C_3Cl_6 im Sonnenlichte ungesättigt und geht in C_3Cl_8 über.

Octochlorpropan.

Das Octochlorpropan ist schon von Krafft[3]) durch Perchlorierung verschiedener Verbindungen erhalten worden, jedoch wahrscheinlich nicht in rein krystallinischem Zustande, da es nur durch langsame Sublimation im Vakuum[4]) in großen, scharf begrenzten Tafeln zu bekommen ist.

Ein konstanter Schmelzpunkt war jedoch nicht zu konstatieren, wahrscheinlich weil sich aus dem Dampf, infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit, immer wieder amorphes

[1]) Diese Reaktion beruht auf der aktivierenden Wirkung der Schwefelsäure gegenüber Verbindungen der Formel R—OH, hier H—OH; auch die C—Cl-Bindung wird durch Schwefelsäure aktiviert.

[2]) Man kann nur von „ungesättigt" gegenüber diesem oder jenem Agens reden. Auch die Grenze der Sättigung, z. B. eines C-Atoms, ist abhängig von den Gruppen, welche das C-Atom zu binden vermögen, so daß z. B. die sogenannten dreiwertigen C-Atome gerade so zahlreich sein können wie die vierwertigen, wenn man sie nur mit Gruppen verbindet, welche viel Energie des C-Atoms in Anspruch nehmen.

[3]) Ber. 8, 1296 (1875).

[4]) Vgl. Sublimierapparat: Prins, Chem. Weekbl. 1912, S. 343.

C_3Cl_8 absetzt. Die Krystalle sind äußerst biegsam. Sie besitzen hinsichtlich ihrer Plastizität die Eigenschaften einer sehr viskosen Flüssigkeit. Analoge Eigenschaften haben Ciamician und Silber[1]) beim C_4Cl_7N gefunden. Das Octochlorpropan wird durch $AlCl_3$ beim Erhitzen quantitativ in C_2Cl_4 und CCl_4 gespalten.[2]) Diese Spaltung verläuft analog wie beim asymm. C_3Cl_7H und bei $CCl_3.CCl_2.COCl$.[3])

$$CHCl_2.CCl_2.CCl_3 = CHCl_3 + CCl_2{=}CCl_2,$$
$$CCl_3.CCl_2.CCl_3 = CCl_4 + CCl_2{=}CCl_2,$$
$$CCl_3.CCl_2.COCl = COCl_2 + CCl_2{=}CCl_2.$$

Heptachlorpropan (symm.). Formel: $CCl_3.CHCl.CCl_3$.
Sdp. 249°, bei 9 cm 165°. Schmp. 11°—11,5°.
$d_4^{34,0} = 1{,}7921$. $N_D = 1{,}5427$ (21°).

Das symmetrische Heptachlorpropan entsteht in der oben angegebenen Weise aus CCl_4 und C_2Cl_3H; dabei konnte ich das isomere nicht konstatieren. Seine chemischen Eigenschaften sind denen des asymm. C_3Cl_7H völlig analog; so spaltet es auch sehr leicht HCl ab und kann mittels alkoholischen Kalis titriert werden. Durch $AlCl_3$ wird es beim Erhitzen nicht einfach gespalten.

1.1.1.2.3.3-Hexachlorpropan. Formel: $CCl_3.CHCl.CHCl_2$.
Sdp. 216°, bei 9 cm 145° (Therm. im Dampf).
$d_4^{34,0} = 1{,}6980$. $N_D = 1{,}5250$ (17°).

Dieses asymm. $C_3Cl_6H_2$ entsteht aus $CHCl_3$ und C_2Cl_3H und aus CCl_4 und $C_2Cl_2H_2$ in der angegebenen Weise; arbeitet man bei höheren Temperaturen (z. B. 60°), so bilden sich vielerlei komplizierte, zum Teil sehr hoch siedende Produkte. Die Konstitution folgt erstens aus seiner Identität mit dem Anlagerungsprodukt von CCl_4 an $CHCl{=}CHCl$, das, wenn keine Umlagerung stattfindet, gemäß folgender Gleichung entsteht:

$$CCl_4 + CHCl{=}CHCl = CCl_3.CHCl.CHCl_2,$$

[1]) Ber. 17, 554 (1884).

[2]) Das asymm. C_3Cl_7H spaltet sich beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auch wieder in C_2Cl_4 und $CHCl_3$, die Reaktion $CHCl_3 + C_2Cl_4 \rightleftarrows C_3Cl_7H$ ist eine mit der Temperatur sich ändernde Gleichgewichtsreaktion. Die Bestimmung des Gleichgewichtes brachte jedoch zu große Schwierigkeiten mit sich.

[3]) Böeseken, Rec. trav. chim. 32, 4 (1913).

also Anlagerung des durch $AlCl_3$ aktivierten CCl_4 an $CHCl{=}CHCl$. Weiter habe ich die Konstitution folgendermaßen zu bestimmen versucht: Durch alkoholisches Kali bildet sich ein Produkt, das der Hauptsache nach[1]) ein C_3Cl_5H der Formel $CCl_2{=}CCl.CHCl_2$ ist, wie aus folgenden Reaktionen erhellt:

a) Mit 2 Mol. C_2H_5ONa geht das C_3Cl_5H bei gelindem Erwärmen in alkoholischer Lösung über in $CCl_2{=}CCl.CH(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 136° bei 9 cm), das durch HCl Alkohol abspaltet und $CCl_2{=}CCl.C{<}^{O}_{H}$ liefert.

b) Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt gibt es bei 30° $CCl_2{=}CCl.C{<}^{O}_{H}$.

c) Mit Brom im Sonnenlicht geht es ohne HBr-Entwicklung, jedoch langsam, in $C_3Cl_5Br_2H$ über. Die Konstitution dieses Stoffes konnte bestimmt werden, da er durch alkoholisches Kali $C_3Cl_4Br_2$ neben C_3Cl_5Br gab. Diese beiden letzten Verbindungen gehen durch gelindes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ in Trichlorakrylsäure und Bromdichlorakrylsäure über, was aus der Titration dieser Säuren hervorging. Wir haben also folgendes Reaktionsschema:

$CCl_2{=}CCl.CHCl_2 + Br_2 = CCl_2Br.CClBr.CHCl_2$ durch alkohol. Kali

$$CCl_2Br.CClBr.CHCl_2 \begin{cases} \longrightarrow CCl_2Br.CCl{=}CCl_2 \\ \longrightarrow CCl_2Br.CBr{=}CCl_2 \end{cases},$$

$CCl_2{=}CCl.CCl_2Br$ durch konz. Schwefelsäure $CCl_2{=}CCl.C{<}^{O}_{OH}$ + 2HCl + HBr,

$CCl_2{=}CBr.CCl_2Br$ durch konz. Schwefelsäure $CCl_2{=}CBr.C{<}^{O}_{OH}$ + 2HCl + HBr.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entstand ein Säuregemisch mit einem durch Titration bestimmten Mol.-Gew. von 197, während Trichlorakrylsäure = 175,5 und Bromdichlorakrylsäure = 220 ist. Durch Ausziehen mit Wasser konnte zwar Trichlorakrylsäure im Auszug angereichert, jedoch keine völlige Scheidung bewirkt werden; ebensowenig durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder durch Sublimation.

---

[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß man durch Änderung der Umstände verschiedene C_3Cl_5H erhalten kann, wenigstens entstehen, wenn man die Einwirkung des alkoholischen Kalis bei höherer Temperatur vornimmt, Isomere, wie aus der Bildung von isomeren Bromanlagerungsprodukten ersichtlich war.

d) Dasselbe C_3Cl_5H entsteht aus $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$ (vgl. weiter unten) durch alkoholisches Kali, so daß es nur die Konstitution $CCl_2{=}CCl.CHCl_2$ haben kann. Dieses symmetrische Hexachlorpropan, $C_3Cl_6H_2$, war nicht identisch mit dem $C_3Cl_6H_2$ aus $CHCl_3$ und C_2Cl_3H oder aus CCl_4 und $CHCl{=}CHCl$.

e) Das C_3Cl_5H geht durch Chlor im Sonnenlicht quantitativ in das asymm. C_3Cl_7H über:

$$CCl_2{=}CCl.CHCl_2 + Cl_2 = CCl_3.CCl_2.CHCl_2.$$

Das C_3Cl_5H hat also zur Formel $CCl_2{=}CCl.CHCl_2$. Das zugehörige $C_3Cl_6H_2$ könnte nun noch $CCl_2H.CCl_2.CHCl_2$ oder $CCl_3.CHCl.CHCl_2$ sein. Die erste Formel ist jedoch ausgeschlossen, denn das symmetrische $C_3Cl_6H_2$ war damit nicht identisch, also bleibt nur die Formel $CCl_3.CHCl.CHCl_2$ übrig.

1.1.2.3.3.⊿.1.2-Pentachlorpropylen.

Formel: $CCl_2{=}CCl.CHCl_2$.

Sdp. 183°, bei 9 cm 116° (Therm. im Dampf).

$d_4^{34,0} = 1{,}6317$. $N_D = 1{,}5313$ (20°).

Durch Brom im Sonnenlicht liefert es $CCl_2Br.CClBr.CHCl_2$. Schmp. 71°. Verliert im Sonnenlicht zum Teil wieder Brom.

Läßt man auf C_3Cl_5H konzentrierte Schwefelsäure bei 30° einwirken und gießt die Flüssigkeit auf Eis, sobald sie homogen ist, so erhält man ein sehr stechend riechendes Öl der Zusammensetzung:

$$CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{H}{<}},$$

$$CCl_2{=}CCl.CHCl_2 + H.OH = CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2HCl.^1)$$

Sdp. 164°. Schmp. 10°. $N_D = 1{,}5364$ (19°).

Die Verbindung zersetzt sich an feuchter Luft unter HCl-Abgabe und wird durch Kali sofort gespalten unter Bildung von $CCl_2{=}CHCl$.

$$CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{H}{<}} + KOH = HC\overset{O}{\underset{OK}{<}} + CCl_2{=}CClH.$$

Das Phenylhydrazon bildet sich aus den Komponenten in Eisessiglösung beim Erwärmen. Gelbbraune Nadeln. Schmp. 97°—98° unter Zersetzung.

---

¹) Analog der Reaktion von C_3Cl_6 mit Wasser in mäßig konzentrierter Schwefelsäure:

$$CCl_2{=}CCl.CCl_3 + H_2O = CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{Cl}{<}} + 2HCl,$$

$$CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{Cl}{<}} + H_2O = CCl_2{=}CCl.C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + HCl.$$

Das Oxim bildet sich beim Erwärmen des Aldehyds mit Hydroxylaminchlorhydrat in Eisessiglösung: weiße Nadeln, Schmp. 101°, geht beim Schmelzen sogleich in ein isomeres über vom Schmp. 132°. Vielleicht hat man hier einen Fall von cis-trans-Isomerie. Erhitzt man das C_3Cl_5H mit konz. Schwefelsäure längere Zeit auf 40°—50° und gießt nach dem Erkalten auf Eis, so fällt die gebildete Dichlorakrylsäure aus.

Zur Erklärung der Bildung von Dichlorakrylsäure aus $CCl_2{=}CCl.CHCl_2$ muß man eine Isomerisation annehmen, wenn wenigstens das dazu gebrauchte C_3Cl_5H diese Konstitution hatte. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf $CCl_3.CHCl.CHCl_2$ sich bisweilen $CCl_3.CCl{=}CHCl$ bildet, das dann durch die Schwefelsäure zu $CHCl{=}CCl.C{<}^{O}_{OH}$ umgesetzt wird, denn ich konnte die Bildung von Dichlorakrylsäure nicht immer konstatieren, wenigstens nicht in quantitativer Ausbeute. Eine nähere Untersuchung über die Wirkung des alkoholischen Kalis auf $C_3Cl_6H_2$ muß noch darüber entscheiden.

Die α,β-Dichlorakrylsäure wird durch Kochen mit einem Überschuß von Barytwasser nicht zersetzt, was zur Unterscheidung von der α-Dichlorakrylsäure dient.

$CHCl{=}CCl.COOH$, Schmp. 86° (aus Schwefelkohlenstoff). $CHCl{=}CCl.COCl$ (aus der Säure durch Thionylchlorid) Sdp. 145°—146°, $N_D = 1{,}5288$ (17°) wird durch Wasser nur langsam verseift.

$CHCl{=}CCl.CONH_2$ aus dem Chlorid durch vorsichtiges Eingießen in eine konz. wäßrige NH_3-Lösung. Schmp. 134° (aus Wasser + Alkohol). Durch Chlor im Sonnenlicht geht das Chlorid über in $CHCl_2CCl_2.COCl$, das durch $AlCl_3$ beim Erwärmen in C_2Cl_4, HCl und CO zersetzt wird; zu gleicher Zeit bildet sich etwas $COCl_2$. Die Zersetzung geht also in zwei Richtungen vor sich:

$$CHCl_2.CCl_2COCl = CHCl_2CCl_3 + CO,$$

das so gebildete C_2Cl_5H gibt weiter C_2Cl_4 und HCl.

$$CHCl_2.CCl_2COCl = CHCl{=}CCl_2 + COCl_2$$

(analog dem $CCl_3.CCl_2.COCl$).

Die Bildung von C_2Cl_5H bzw. C_2Cl_4 ist wichtig für die Erklärung der Bildung von asymm. C_3Cl_7H aus $CHCl_2.COCl$ und Chloroform in Gegenwart von $AlCl_3$.

Das C_3Cl_5H wird weiter noch durch gepulvertes Kali in Toluollösung bei Wasserbadtemperatur angegriffen; es entsteht eine Verbindung C_6Cl_8, farblose Nadeln, Schmp. 93°—94°, die außerordentlich indifferent ist, da sie nur durch ein siedendes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen wird;

sie addiert kein Chlor im Sonnenlicht. Sie ist also gewiß ein der formalen Valenzlehre gemäß ungesättigter Körper, der sich jedoch nicht ungesättigt verhält gegenüber Chlor.[1])

Nebenprodukte der Reaktion $CHCl_3 + C_2Cl_3H = C_3Cl_6H_2$.

Läßt man Chloroform sich addieren zu C_2Cl_3H bei 50° bis 60°, so bilden sich neben wenig $C_3Cl_6H_2$ mehrere Produkte. Aus der Fraktion, welche bei 2 mm um 200° siedete, konnte ich folgende Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol isolieren. Stoff $C_6Cl_{10}H_2$ (?). Schmp. 94°—96°; ziemlich löslich in siedendem wäßrigen Methylalkohol. Durch alkoholisches Kali entsteht C_6Cl_8, Schmp. 183°—184°, identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Kupferbronze auf C_3Cl_6 (siehe weiter unten). Stoff $C_6Cl_{10}H_2$ (?), Schmp. 107°—108°, lieferte mit alkoholischem Kali kein faßbares Produkt.

Pentachlorpropan (symm.).

Formel: $CHCl_2.CHCl.CHCl_2$.

Sdp. 198°, bei 9 cm 126° (Therm. im Dampf).

$d\,{}^{34,0}_{4} = 1{,}6086$. $N_D = 1{,}5131$ (16,5°).

Dieser Stoff entsteht in der schon mehrmals genannten Weise aus $CHCl_3$ mit symmetrischem $C_2Cl_2H_2$, jedoch viel schneller und in besserer Ausbeute als $C_3Cl_6H_2$[2]):

$$CHCl_3 + CHCl{=}CHCl = CHCl_2.CHCl.CHCl_2.$$

Durch Behandlung mit 1 Mol. alkoholischem Kali entsteht quantitativ $C_3Cl_4H_2$.

1.2.3.3-Δ-1.2-Tetrachlorpropylen.

Formel: $CHCl{=}CCl.CHCl_2$.

Sdp. 165°. $d\,{}^{34,0}_{4} = 1{,}5274$. $N_D = 1{,}5272$ (18°).

Erhitzt man dieses $C_3Cl_4H_2$ mit konz. Schwefelsäure auf 30°—40°, so entsteht quantitativ $CHOH{=}CCl.C{<}{}^{O}_{H}$, so daß

---

[1]) Jedenfalls muß dieser Stoff entweder drei- oder zweiwertigen Kohlenstoff enthalten, ein Beweis für die Annahme, daß die Größe der Valenz und damit die Sättigungskapazität eine Funktion der das Molekül bildenden Atomen und keine jedem einzelnen Atom inhärente Eigenschaft ist.

[2]) Die C—C-Bindung in $CHCl{=}CHCl$ ist viel aktiver, weil nur zwei Chloratome, welche viel Energie der C-Atome beanspruchen, anwesend sind.

außer den Chloratomen der $CHCl_2$-Gruppe auch noch das Chloratom am ersten C-Atom in Reaktion tritt.

$$CHCl{=}CCl.CHCl_2 + 2H_2O = CHOH{=}CCl.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + 3HCl.$$

Dieser α-Chlor-β-oxyakrylaldehyd ist auf anderem Wege schon von Dieckmann und Platz[1]) erhalten worden, deren Angaben völlig übereinstimmen mit den Eigenschaften des obengenannten Produktes. Sättigt man das auf -30^0 abgekühlte $C_3Cl_4H_2$ mit Chlor im Sonnenlichte, so steigt die Temperatur bis -10^0 und das Chlor wird sehr schnell absorbiert.

1.1.2.2.3.3-Hexachlorpropan.

Formel. $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$.

Sdp. 218,5°. $d_4^{34,0} = 1,7137$ (34,0°). $N_D = 1,5262$ (18°).

Entsteht in der oben angegebenen Weise aus $C_3Cl_4H_2$ und Chlor, hat also die obige Zusammensetzung. Durch alkoholisches Kali entsteht quantitativ das schon beschriebene C_3Cl_5H (Sdp. 183°).

Dibromtetrachlorpropan (1.2-Dibrom-1.2.3.3-tetrachlor). Formel: $CHClBr.CClBr.CHCl_2$.

Sdp. 142° (28 mm). $N_D = 1,5804$ (10,5°).

Entsteht aus $C_3Cl_4H_2$ durch Anlagerung von Brom im Sonnenlichte. Mit alkoholischem Kali entsteht besonders $CCl_2{=}CCl.CHClBr$, denn die entstandene Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure $CCl_2{=}CCl.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$: identifiziert durch das Phenylhydrazon.

Während nun CCl_4 und $CHCl_3$ sowohl mit C_2Cl_3H als mit symm. $C_2Cl_2H_2$ reagieren, konnte ich mit CH_2Cl_2 keine Anlagerung konstatieren; zwar erhielt ich mit dem Handelsprodukt eine Verbindung, und zwar $C_3Cl_5H_3$, entstanden durch das im Dichlormethan anwesende Chloroform.

Einwirkung von Kupferbronze auf Hexachlorpropylen.

Die CCl_3-Gruppe in C_3Cl_6 ist fast ebenso aktiv wie die CCl_3-Gruppe in $C_6H_5CCl_3$.[2])

---

[1]) Ber. 37, 4644.

[2]) Der Einfluß der Cl-Atome auf die Äthylenbindung in C_3Cl_6 ist so groß, daß die Doppelbindung ebenso schwach wird wie in Benzol und der CCl_3-Gruppe Eigenschaften verleiht, welche denen der CCl_3-Gruppe in $C_6H_5CCl_3$ gleichen. Das Benzol hat abgeschwächte Doppelbindungen, weil es eigentlich sechs Anderthalbbindungen hat, also die C-Atome dreiwertig sind.

Gerade wie $C_6H_5CCl_3$ gibt $C_2Cl_3.CCl_3$:

1. Mit Wasser und Alkalien oder mit konz. Schwefelsäure die dementsprechende Säure.

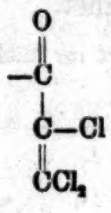
2. Mit Phenolen und Aminen gefärbte Kondensationsprodukte.

3. Sowie das $C_6H_5.CCl_3$ durch Kupfer in $C_6H_5CCl_2—CCl_2C_6H_5$ und $C_6H_5CCl{=}CCl.C_6H_5$ übergeführt wird, so gibt C_3Cl_6 durch Behandlung mit Kupferbronze in methylalkoholischer Lösung bei 60°—70° beträchtliche Quantitäten C_6Cl_8. Schmp. 183°. Dieser Stoff gibt mit konz. Schwefelsäure unter HCl-Entwicklung bei ungefähr 70° eine beim Abkühlen in glänzenden Blättern krystallisierende Verbindung. Durch Analysen wurde die Formel zu $C_6Cl_4O_2$ bestimmt; es scheint also ein Keton zu sein. Es sublimiert unzersetzt bei $\pm$215°. Das $C_6Cl_4O_2$ ist sehr empfindlich gegenüber Alkalien; es entwickelt mit 2/n-Kali bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr explosives Gas: wahrscheinlich Monochloracetylen; denn es hat denselben süßlichen Geruch, explodiert an der Luft und gibt mit einer ammoniakalischen Silberlösung einen citronengelben Niederschlag, der unter Funkensprühen beim Erhitzen explodiert. Zum Vergleich habe ich das Monochloracetylen dargestellt aus $CHCl{=}CHCl$, sehr wenig Alkohol und festem gepulverten Kali in einer Wasserstoffatmosphäre. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade entwich das Gas mit dem Wasserstoff. Die Eigenschaften waren dieselben wie oben.

Suspendiert man das $C_6Cl_4O_2$ in einer ammoniakalischen Silberlösung und tropft 2/n-Kali hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag von Monochloracetylensilber; in dem Filtrat war durch HNO_3 noch AgCl fällbar.

Durch Kochen mit Alkohol wird das $C_6Cl_4O_2$ zersetzt, unter Bildung eines Stoffes, der ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Die Entstehung von $CCl{\equiv}CH$ deutet auf die Anwesenheit der Konfiguration $CCl{\equiv}C—CO—$, die wahrscheinlich durch KOH gespalten wird in $CCl{\equiv}CH + \overset{OK}{\overset{/}{CO}}—$ analog der Spaltung von $HC{\equiv}C—C\overset{O}{\underset{H}{\diagdown\!\!\diagup}}$ durch KOH in $HC{\equiv}CH$ und HCOOK. Der Rest des Moleküls kann dann die Konfiguration



haben, so daß das $C_6Cl_4O_2$ war: $CCl{\equiv}C{-}CO.CO.CCl{=}CCl_2$, und das C_6Cl_8: $CCl{\equiv}C{-}CCl_2.CCl_2.CCl{=}CCl_2$.

Merkwürdig ist jedoch, daß dieser Stoff kein Chlor im Sonnenlicht aufnimmt. Die leichte Spaltung durch Alkohol ist insofern verständlich, als dabei vielleicht $CCl{\equiv}C{-}C\langle{}^{O}_{H}$ und $CCl_2{=}CCl.C\langle{}^{O}_{OH}$ entstehen. Dieses C_6Cl_8 wird durch Erhitzen mit Kupferbronze in alkoholischer Lösung noch weiter angegriffen, wobei die Lösung sich tief rot färbt; vielleicht sind so chlorärmere Produkte, wie C_6Cl_6, C_6Cl_4, C_6Cl_2 zu fassen.

Die Aktivierung der Chlormethane usw. durch $AlCl_3$.

Zur Erläuterung der Reaktion zwischen C_2Cl_5H und $CHCl_3$ wurden noch einige Versuche angestellt; die folgenden negativen Resultate sind dabei zu erwähnen.

1. Chloroform wird durch wochenlanges Sieden mit Aluminiumchlorid fast nicht verändert.

2. Chloroform verbindet sich nicht mit CCl_4 unter Einfluß von $AlCl_3$; das Wasserstoffatom im Chloroform wird also wahrscheinlich nicht merklich aktiviert, denn sonst würde das im Tetrachlorkohlenstoff aktivierte Chloratom mit diesem Wasserstoffatom reagieren. Die Synthese von C_3Cl_7H kann also nicht wie folgt verlaufen:

$$CCl_3\boxed{H+Cl}C_2HCl_4 = CCl_3.C_2HCl_4 .$$

Weiter trat in den folgenden Fällen keine Kondensation ein: $CHCl_3 + C_2Cl_6$, $CHCl_3 + C_2Cl_6$, $CCl_4 + C_2Cl_4$, $C_2Cl_6 + C_2Cl_4$, das C_2Cl_6 spaltet mit $AlCl_3$ bei mittlerer Temperatur ($+120^0$) kein Chlor ab, jedoch entsteht mit Benzol und $AlCl_3$ Chlorbenzol. Hier hat also die Aktivierung der Chloratome in C_2Cl_6 Chlorsubstitution im Benzol zur Folge, ohne Bindung der Molekülreste (siehe theor. Teil), jedoch auch ohne vorhergehende Chlorabspaltung. Das C_2Cl_6 reagiert also im aktivierten Zustande auf die aktivierten H-Atome des Benzols.

Das C_2Cl_4 wird durch $AlCl_3$ auch nicht verändert, das $AlCl_3$ löst sich jedoch in beträchtlichem Maße darin auf. Das reine C_2Cl_4 (durch Erhitzen mit $AlCl_3$ und nachfolgendes Destillieren) schmilzt bei $-23{,}5^0$. Es wäre vielleicht als Lösungsmittel zur Bestimmung des Molekulargewichts von Schwermetallchloriden geeignet.

(Schluß folgt im nächsten Heft.)

Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung;

von

H. J. Prins.

(Schluß.)

Theoretischer Teil.

Die katalytische Wirkung von Aluminiumhalogeniden.

Böeseken[1]) fand, daß $AlCl_3$ in chloroformischer Lösung auf $CHCl_2.COCl$ einwirkte unter Bildung von HCl, CO und geringen Mengen eines Stoffes, dem provisorisch die Zusammensetzung C_5Cl_{10} gegeben wurde.

Es gelang mir, diesen Stoff in größeren Mengen zu bekommen, da ich gemäß der Vermutung, daß das Chloroform mitreagierte, einen großen Überschuß von letzterem anwandte; es war das asymm. C_3Cl_7H.

Böeseken hat gezeigt, daß $CHCl_2.COCl$ durch Aluminiumchlorid zersetzt wird in Chloroform, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. Die Bildung des asymm. Heptachlorpropans läßt sich wie folgt deuten: Das Chloroform wirkt auf das im $CHCl_2.COCl$ enthaltene H-Atom[1]) in derselben Weise wie $CHCl_3$ auf C_2Cl_5H unter Eliminierung von Chlorwasserstoff ein:

$$CHCl_3 + CHCl_2.COCl = CHCl_2.CCl_2.COCl + HCl,$$
$$CHCl_3 + CHCl_2.CCl_3 = CHCl_2.CCl_2.CCl_3 + HCl.$$

Bei beiden Reaktionen ist es möglich, daß sich aus $CHCl_2.COCl$ bzw. $CHCl_2.CCl_3$ zuerst HCl abspaltet:

$$CHCl_2.COCl = CCl_2{=}CO + HCl,$$
$$CHCl_2.CCl_3 = CCl_2{=}CCl_2 + HCl.$$

Man kann sich die Bildung von HCl und CO aus $CHCl_2.COCl$ wie folgt denken:

$$CHCl_2.COCl = CCl_2{=}CO + HCl;$$

[1]) Vgl. weiter unten.

nebenher erfolgt wie bei allen derartigen Säurechloriden die CO-Bildung:

$$CHCl_2.COCl = CHCl_3 + CO.$$

Die Aktivierung des Cl-Atoms kann hier also zur CO-Abspaltung leiten, da das Cl-Atom geradeso wie bei der Isomerisierung von Alkylchloriden [1]) auf die C—H-Bindung Einfluß ausübt und in diesem Falle die C→Cl-Attraktion überwiegt, wobei jedoch nicht wie bei der genannten Isomerisierung das H-Atom an das nächstliegende Kohlenstoffatom tritt unter Lösung der C—H-Bindung, sondern die CO-Gruppe sich ablöst. [2])

Das $CCl_2{=}CO$ verharzt weiter oder addiert das $CHCl_3$ unter Bildung von $CHCl_2.CCl_2.COCl$.

Jetzt fängt die zweite Stufe der Reaktion an: Es war zu erwarten, daß das $CHCl_2.CCl_2.COCl$ durch $AlCl_3$ in derselben Weise gespalten wird wie das $CCl_3.CCl_2.COCl$:

$$CCl_3.CCl_2.COCl = CCl_3.CCl_3 + CO$$

und

$$CCl_3.CCl_2.COCl = CCl_2{=}CCl_2 + COCl_2.$$

Diese letzte Spaltung ist dieselbe, wie die am C_3Cl_8 und am asymm. C_3Cl_7H beobachtete.

Beim $CHCl_2.CCl_2.COCl$ wird dies:

$$CHCl_2.CCl_2.COCl = CHCl_2.CCl_3 + CO$$

und

$$CHCl_2.CCl_2.COCl = CHCl{=}CCl_2 + COCl_2.$$

Das $CHCl{=}CCl_2$ wird durch $AlCl_3$ beim Erwärmen verharzt; das $COCl_2$ ist leicht bei der Reaktion zu konstatieren. Die Spaltung von $CHCl_2.CCl_2.COCl$ gemäß obiger Gleichungen habe ich durch einen besonderen Versuch bewiesen. [3])

Jetzt verbindet sich das C_2Cl_5H oder das eventuell daraus entstehende C_2Cl_4 mit Chloroform zu asymm. C_3Cl_7H. Kurz zusammengefaßt:

$$CHCl_2.COCl = CCl_2{=}CO + HCl,$$

$$CCl_2{=}CO + CHCl_3 = CHCl_2.CCl_2.COCl$$

---

[1]) Vgl. Theoretischen Teil weiter unten.

[2]) Hier haben wir also eine Aktivierung der C—Cl-Bindung in der COCl-Gruppe und das aktivierte Cl-Atom übt einen Einfluß auf die $CHCl_2$-Gruppe, welche zur CO-Abspaltung leitet, wenn die Cl→C-Attraktion überwiegt, und zur HCl-Abspaltung, wenn die Cl→H-Attraktion überwiegt.

[3]) Vgl. Abschnitt Pentachlorpropylen.

(oder: $CHCl_2.COCl + CHCl_3 = CHCl_2.CCl_2.COCl + HCl$),

$CHCl_2.CCl_2.COCl = CHCl_2.CCl_3 + CO$.

$CHCl_2.CCl_3 = CCl_2{=}CCl_2 + HCl$,

$CCl_2{=}CCl_2 + CHCl_3 = CCl_3.CCl_2.CHCl_2$

(oder: $CHCl_2.CCl_3 + CHCl_3 = CCl_3.CCl_2.CHCl_2 + HCl$).

Versuche, das $CCl_2{=}CO$ durch Überleiten von $CHCl_2.COCl$ über erhitztes Aluminiumchlorid darzustellen, hatten keinen Erfolg. Die nähere Beschreibung der Reaktion zwischen $CHCl_3$ und C_2Cl_5H bzw. C_2Cl_4 als Beispiel solcher Additionsreaktionen läßt sich leicht mit Hilfe der weiter unten zu besprechenden Aktivierungstheorie ausführen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß $AlCl_3$ die Cl-Atome des $CHCl_3$ aktiviert, wodurch das letztere imstande ist, sich an das ebenfalls aktivierte C_2Cl_4 anzulegen. Die Aktivierung des C_2Cl_4 ist der Hauptsache nach eine Aktivierung der C—C-Bindung; die Aktivierung der C—Cl-Bindung ist nur gering. Die Reaktion zwischen Chloroform und Pentachloräthan geht nicht notwendig über das C_2Cl_4; denn indem $AlCl_3$ das C_2Cl_5H unter Chlorwasserstoffabspaltung in C_2Cl_4 überführt, durchläuft das C_2Cl_5H ein Stadium, worin das durch $AlCl_3$ direkt aktivierte Chloratom der CCl_3-Gruppe in C_2Cl_5H durch seinen Einfluß auf das H-Atom der $CHCl_3$-Gruppe dieses Atom aktiviert, wodurch dies auch mit dem aktivierten Chloratom des Chloroforms austreten kann (unter Chlorwasserstoffabspaltung).

Es ist also wahrscheinlich, das zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, nämlich die direkte Kondensation von C_2Cl_5H mit $CHCl_3$ und die von C_2Cl_4 mit $CHCl_3$. Den Zustand, in den das C_2Cl_5H unter dem Einfluß von $AlCl_3$ gerät, nenne ich das katalytische Stadium. Im allgemeinen wird durch einen Katalysator ein katalytisches Stadium geschaffen, indem eine oder mehrere Bindungen aktiviert werden.

So versetzt das $AlCl_3$ das C_2Cl_5H, das $CHCl_2.COCl$, überhaupt Verbindungen RCl in ein katalytisches Stadium. Dabei kann das C_2Cl_5H mit seinen Chloratomen auf Benzol[1]) oder mit seinem Wasserstoffatom auf Chloroform einwirken oder beide spalten sich als HCl ab. Das $CHCl_2.COCl$ zeigt alsdann die schon beschriebenen Reaktionen. Alkylchloride

[1]) Böeseken, Rec. trav. chim. **30**, 381 (1911.)

isomerisieren unter diesen Umständen.[1]) Bei der Konfiguration CH.CCl hat man folgende Symbolisierung:

Die punktierten Linien geben den Einfluß an, den der Katalysator ausübt.

Es sind also die ursprünglichen Bindungen C—C, C—Cl und C—H aktiviert und das ganze durch C, C, Cl, H gebildete System ist in einem aktiven Zustande[2]), aus welchem zahlreiche Reaktionen hervorgehen können, z. B.:

1. Platzwechsel des H- und des Cl-Atoms.
2. HCl-Abspaltung.
3. Das aktive H- oder das aktive Cl-Atom reagiert mit einem anderen Molekül.
4. Es bilden sich Additionsprodukte mit dem Katalysator oder mit einem anderen Stoffe.

Die Versuche, die katalytische Wirkung von $AlCl_3$ zu erläutern, veranlaßten mich, die Publikationen der vielen, schon bekannten Reaktionen, welche unter dem Einfluß von $AlCl_3$ und ähnlichen Katalysatoren verlaufen, zu sammeln. Dadurch war ich imstande, alle diese Wirkungen unter einem Gesichtspunkte übersichtlich zu ordnen.[3])

Die weiter unten gegebene Erläuterung der katalytischen Wirkung läßt sich leicht anwenden zur Erklärung der Wirkungen von $AlCl_3$, ebenso von zahlreichen anderen Katalysatoren der verschiedensten Zusammensetzung. Die Anwendung der allgemeinen gegenseitigen Aktivierungstheorie ergab für die Friedel und Craftssche Reaktion und ihre Verzweigungen folgende Resultate:

---

[1]) Weiter unten wird dargetan, wie alle Isomerisationen aus einem katalytischen Zustande hervorgehen.

[2]) Zwar ergreift diese Aktivierung auch den Rest des Moleküls; das ist jedoch vorläufig zu vernachlässigen.

[3]) Ich beabsichtige, eine kritisch-historische Übersicht der katalytischen Wirkung des $AlCl_3$ als Monographie zu publizieren.

1. Aktivierung von Benzol und seinen Derivaten.

Das durch $AlCl_3$ u. dergl. aktivierte Benzol, seine Homologen und viele seiner Derivate addieren sich an ein, dem System „aktivierter Stoff und Katalysator" gegenüber ungesättigtes System [1]), ohne vorübergehende Halogenwasserstoffanlagerung. Das Benzol usw. habe ich in diesen Fällen „Addent" genannt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. J. Böeseken hat Herr Sieger [2]) die Reaktion zwischen Äthylen und Chlorbenzol, welche schon von Schramm [3]) als direkte Additionsreaktion gedeutet worden war, noch einmal nachgeprüft. Das Äthylen wurde in Gegenwart des Aluminiumquecksilberchlorids schnell und vollständig absorbiert ohne Chlorwasserstoffentwicklung und unter beträchtlicher Wärmeentbindung. Außerdem verlief die Reaktion viel schneller als mit Chloräthyl, so daß letzteres in keinem Falle Zwischenprodukt sein kann.

Diese direkte Addition des Benzols ist eine konsequente Folgerung meiner Auffassung, daß die Wirkung des $AlCl_3$ auf der Aktivierung einer Bindung, z. B. der C—H-Bindung im Benzol, der C—Cl-Bindung in Halogenderivaten usw. beruht.

Steht das System „Benzol + Katalysator" einer ungesättigten Halogenverbindung gegenüber, so findet primär auch Addition statt; da jedoch die Halogenatome von den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, mehr beanspruchen als die Wasserstoffatome, so wird die Additionsfähigkeit dieser Verbindungen abnehmen mit der Zahl der durch Halogen substituierten Wasserstoffatome.[4]) Die Addition von Benzol u. a. an solche

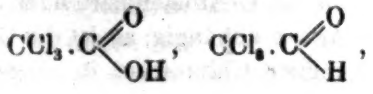
---

[1]) Man bedenke, daß die Ungesättigtheit ein Verhältnis ausdrückt, also relativ ist; daher sind die Begriffe „ungesättigt" und „übersättigt" Wechselbegriffe (vgl. meine Dissertation: Das Prinzipium der Wechselseitigkeit).

[2]) Sieger, Dissertation 1912, Delft; Böeseken, Versl. Kon. Acad. Amsterdam 1912, S. 1035.

[3]) Jahresber. 1888, S. 838; Mon. Chem. 9, 313.

[4]) Man beachte z. B. Verbindungen wie



Systeme wird also verzögert werden oder aufhören. Da jedoch die einmal eingetretene Phenylgruppe die C-Atome noch mehr beansprucht als z. B. das Chloratom, so wird das dem aktivierten Benzol gegenüber schwach ungesättigte System stark übersättigt, insbesondere was das Halogen betrifft, so daß die Halogenatome, jetzt schon aktiv, durch den Katalysator noch aktiver geworden, sofort auf das aktivierte Benzol reagieren. Diese Übersättigung kann so groß sein, daß die Verbindung keine Phenylgruppe aufnimmt: das Halogenatom wird ebenfalls abgespalten oder durch Wasserstoff ersetzt. Wenn noch Wasserstoffatome in der Nähe sind, so tritt auch Halogenwasserstoffabspaltung ein, so daß bei dieser Reaktion das ursprünglich ungesättigte System alle Stadien von stark ungesättigt bis stark übersättigt durchläuft, und daher die verschiedensten Verbindungen entstehen können. Von einer regelmäßigen Substitution der Halogenatome durch Phenylgruppen kann daher nicht mehr die Rede sein.[1])

In der Tat konnte Herr Bastet, der die Reaktion zwischen Benzol und $CHCl{=}CH_2$, $CHCl{=}CHCl$, $CHCl{=}CCl_2$ auf Anregung von Prof. Dr. J. Böeseken studiert hat, meine Auffassung bestätigen.[2]) Böeseken[3]) hatte schon früher die Inaktivität der C—C-Bindung und der Cl-Atome in C_2Cl_4, gegenüber Benzol und $AlCl_3$, konstatiert.[4])

So wie die im Benzol aktivierte C—H-Bindung sich an ungesättigte Systeme addieren kann, kann auch eine durch $AlCl_3$ aktivierte C—Cl-Bindung reagieren.

---

wo die C—C-Bindung nur sehr lose ist, ebenso die relative Gesättigtheit von Verbindungen wie

$$C_6H_5C(Cl){=}C(Cl).C_6H_5, \quad CCl_2{=}CCl.CCl_3, \quad CBr_2{=}CBr_2 \text{ und dergl.,}$$

welche ungesättigt sein sollten, die Übersättigtheit von Verbindungen wie CBr_4, CJ_4, C_3Cl_8 usw., welche gesättigt sein sollten, usw.

[1]) Siehe z. B. Anschütz, Ann. Chem. 235, S. 150, 299.

[2]) Chem. Weekblad 1913, S. 314. Vgl. auch die Dissertation von H. J. Prins S. 34 und 127.

[3]) Rec. trav. chim. 30, 309.

[4]) Aus der Inaktivität des C_2Cl_4 gegenüber Benzol und $AlCl_3$ kann man sehen, wie relativ die Ungesättigtheit ist, z. B. die der C—C-Bindung, denn sie ist nicht nur von den an den C-Atomen haftenden Atomen oder Gruppen, sondern auch von dem Agens abhängig; so ist die C—C-Bindung in C_2Cl_4 wieder ungesättigt gegenüber Chloroform in Gegenwart von $AlCl_3$.

Die im experimentellen Teil beschriebene Synthese der Halogenpropane ist ein Fall von der Addition einer C—Cl-Bindung an eine C—C-Bindung:

$$H_2Cl.C{-}Cl + CHCl{=}CHCl = CHCl_2.CHCl.CHCl_2 \text{ usw.}$$

Ebenso kann sich $RC\langle^{O}_{Cl}$ anlagern:

$$RC\langle^{O}_{Cl} + CH_2{=}CH_2 = RCOCH_2.CH_2Cl.$$

Beim Trimethylen ist die C—C-Bindung des Ringes ungesättigt und addiert $RC\langle^{O}_{Cl}$ unter Sprengung des Ringes [vgl. Darzens[1]), Blanc[2]), Darzens und Rost[3])].

Diese Additionen von aktivierten Bindungen an ein ungesättigtes System sind sehr allgemein[4]), so z. B. addieren sich anorganische Säuren an ungesättigte Systeme entweder ohne oder in Gegenwart von Katalysatoren; im ersteren Falle sind sie schon an sich genügend aktiviert, im letzteren Falle sind oft die Anhydride der Säuren Katalysatoren; dies wird begreiflich aus dem weiter unten erörterten Zusammenhang zwischen Katalysator und aktiviertem Stoff.[5])

Fassen wir das Benzol und seine Derivate ins Auge, so verhält sich das durch $AlCl_3$ aktivierte Benzol wie ein Stoff mit einem „beweglichen" Wasserstoffatom.[6])

---

[1]) Compt. rend. **150**, 707. [2]) Bull. [3] **19**, 699.

[3]) Compt. rend. **151**, 758.

[4]) Auch bei anderen Reaktionen kann man diese Betrachtungsweise durchführen, z. B. bei den Additionen von

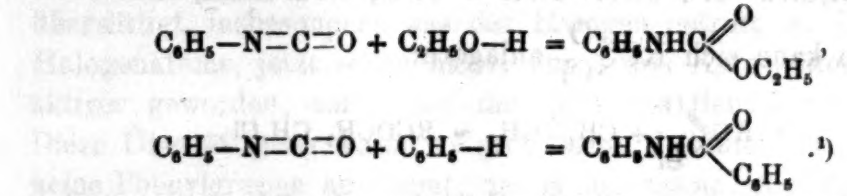
$$RC{-}OH, \quad H.OH, \quad RC{-}O{-}OH, \quad RC{-}O{-}OC{-}R$$

an ungesättigte Systeme unter Einfluß von Katalysatoren wie H_2SO_4, $ZnCl_2$, P_2O_5, Phosphorsäure u. dergl.; auch der weiter unten zu beschreibende Zusammenhang von Katalysator und aktiviertem Stoff ist auf diese Reaktionen zu übertragen. Siehe Prins, Chem. Weekblad **1913**, S. 1001.

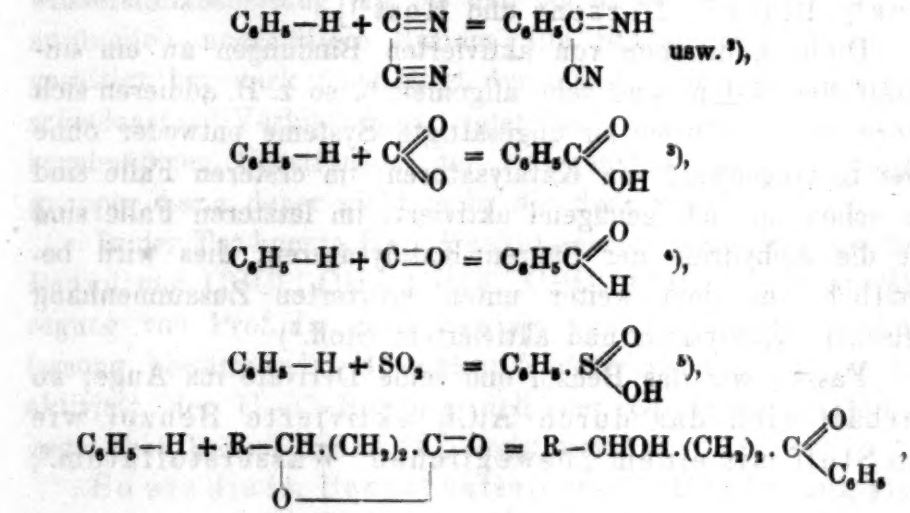
[5]) Kondakow hat schon die Übereinstimmung zwischen der Friedel und Craftsschen Reaktion und der Addition von organischen Säuren, ihren Chloriden und Anhydriden unter dem Einfluß von $ZnCl_2$ angegeben. Auch hat er Additionsprodukte von Katalysator und aktiviertem Stoff konstatiert.

[6]) Durch analoge Katalysatoren wird im Benzol die C—H-Bindung aktiviert, bei anderen hingegen nur die C—C-Bindung (z. B. durch schwache Katalysatoren, auch durch das Licht).

Wir haben im Phenylisocyanat ein Reagens auf ein bewegliches Wasserstoffatom, so daß es denn auch mit durch $AlCl_3$ aktiviertem Benzol in ganz analoger Weise reagiert, wie z. B. mit Alkohol:



Die Addition von Benzol an die verschiedenartigsten ungesättigten Systeme verläuft analog:

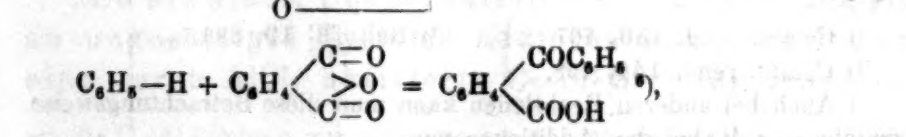


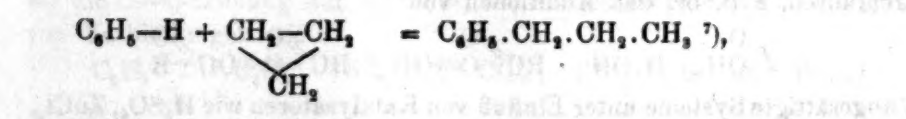
usw. [2]),

[3]),

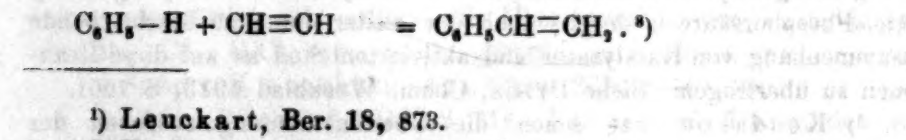
[4]),

[5]),

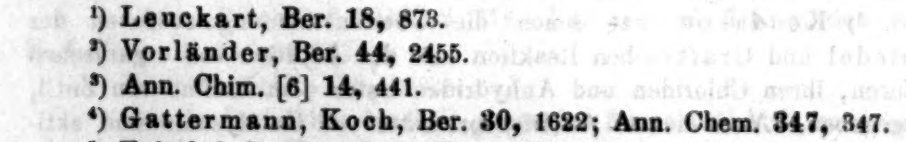




[6]),



[7]),



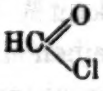
[8])

---

[1]) Leuckart, Ber. 18, 873.
[2]) Vorländer, Ber. 44, 2455.
[3]) Ann. Chim. [6] 14, 441.
[4]) Gattermann, Koch, Ber. 30, 1622; Ann. Chem. 347, 347.
[5]) Friedel-Crafts, Ann. Chim. [6] 14, 441.
[6]) Friedel-Crafts, a. a. O.
[7]) Krapiwin, Chem. Centr.-Bl. 1910, I, S. 1835.
[8]) Varet, Vienne, Bull. 47, 918.

In analoger Weise verläuft die Addition von $C_6H_5—H$ an Schwefel und Sauerstoff und deren ungesättigte Verbindungen, auch an $HC{\equiv}N$.

Bisher hat man angenommen, daß bei derartigen Synthesen sich zuerst HCl an das ungesättigte System anlagert, z. B. intermediäre Bildung von

 , CH_2CH_2Cl, $Cl.C{=}NH$ usw.

Denkt man sich jedoch das Benzol in der angegebenen Weise aktiviert, so ist klar, daß alle diese Reaktionen direkte Additionen sind, wobei das HCl entweder in positivem oder negativem Sinne katalytisch wirken kann. Eykman[1]) hat diese direkte Bindung am ersten unzweideutig dargetan bei der Addition von Benzol an ungesättigte Säuren und an seiner Inaktivität gegenüber (deren entsprechenden) Chlorwasserstoffanlagerungsprodukten.

Der Einfluß des Katalysators auf einen Stoff hat eine Aktivierung einer Bindung[2]) zur Folge, so daß diese sich jetzt ungesättigt verhält gegenüber anderen ungesättigten Körpern, mit denen er vorher nicht oder viel langsamer reagierte.[3])

Diese Wirkung des Katalysators beruht auf seiner Neigung, sich mit dem zu aktivierenden Stoffe zu verbinden, eine Neigung, deren Äußerung jedoch nicht weiter kommt, als zu einer Beeinflussung, einer Aktivierung. Diese Neigung ist die Folge einer wechselseitigen Ungesättigtheit, welche, da fast jede Verbindung ungesättigt ist [oder übersättigt[4])], sehr allgemein ist; dadurch ist auch die katalytische Wirkung sehr allgemein. In letzter Instanz

---

[1]) Vgl. Eykman, Chem. Weekblad 1904, Nr. 29; 1905, Nr. 14; 1907, Nr. 44.

[2]) Oder, wie bei mehrwertigen Atomen oder Elementen, eines Atoms. Dieser Fall wird weiter unten gesondert behandelt. Auch kann eine Inaktivierung auftreten.

[3]) Daher war der Name „Aktivator" statt „Katalysator" meines Erachtens deutlicher.

[4]) Eine Verbindung ist immer zu gleicher Zeit ungesättigt und übersättigt, wie man logisch erwarten kann; so ist z. B. Äthylen ungesättigt gegenüber Wasserstoff, übersättigt gegenüber Kohlenstoff.

beruht diese Ungesättigtheit wieder auf der Affinität[1]) der Atome einer Verbindung, welche niemals vollständig durch die gegenseitige Bindung verbraucht wird.[2])

Weiter unten werde ich die Energieänderungen, welche unter Einfluß des Katalysators entstehen, nebst dem genauen Verhältnis zwischen dem Katalysator und der zu aktivierenden Verbindung näher beschreiben. Böeseken[3]) hat versucht, die Wirkung des Katalysators zu umschreiben durch die Annahme einer Dislokation (Verschiebung) der unter dem Einfluß des Katalysators reagierenden Atome.

2. Die Aktivierung der C—X-Bindung (X = Halogen).

Schon ist kurz angedeutet worden, daß nicht nur die C—H-Bindung des Benzols, sondern auch die C—Cl-Bindung in verschiedenen Verbindungen durch $AlCl_3$ aktiviert wird. Die Wirkung des $AlCl_3$ ist jedoch noch viel allgemeiner[4]):

---

[1]) Es ist dadurch auch selbstverständlich, daß mit der Art des Katalysators auch die Art der Aktivierung sich ändert. So ist zu erwarten, daß es auch Katalysatoren geben wird, welche nicht die C—H-, sondern die C—C-Bindung im Benzol aktivieren.

[2]) Was die meist allgemeine Annahme ist, wenn wir bedenken, daß die chemische Verbindung Resultat eines Verhältnisses ist zwischen zwei oder mehreren Elementen, wobei die vollständige Sättigung der Atome ein Zufall sein würde und nicht dem allgemeinen Fall entspricht.

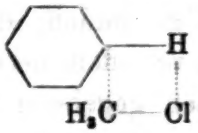
[3]) Böeseken hat besonders in Rec. trav. chim. **29**, 87 (1910) seine Dislokationstheorie entwickelt: Er gibt an, daß der Katalysator den Gegensatz zwischen den Atomen verringert und diese sich dadurch verschieben. (Diese Erscheinung nennt er „Dislokation". Wird der Einfluß des Katalysators größer, so tritt Spaltung des betreffenden Moleküls ein.) Dagegen betrachtet er die Additionsverbindungen, welche gewöhnlich als Zwischenprodukte angenommen werden, als zufällig entstehende Produkte, da viele Verbindungen, welche sich nicht mit $AlCl_3$ verbinden, doch kräftig unter seinem Einfluß reagieren. Vgl. Rec. trav. chim. **29**, 87; **30**, 331; Versl. Kon. Acad. Amsterdam **1910**, S. 770; **1904**, S. 468. Entgegen der fast allgemein angenommenen Theorie von Gustavson hat also Böeseken versucht darzutun, daß die Additionsprodukte von $AlCl_3$ keine Zwischenprodukte sind, sondern, durch nebensächliche Ursachen entstehend, oft den Katalysator paralysieren (vgl. Rec. trav. chim. **24**, 57, Fußnote 3). Ich möchte noch darauf hinweisen, daß Ruff (Ber. **34**, 1758) das $AlCl_3$ zu den Dissoziationskatalysatoren rechnet.

[4]) Daß das katalytische Verhalten eines Stoffes so vielseitig ist gegenüber dem chemischen Verhalten desselben Stoffes hat seine Ursache

Bindungen aller Art können durch das $AlCl_3$ aktiviert werden, z. B. die C—C-, C—N-, C—O-, C—S- usw. Bindung.

Die Aktivierung der C–X-Bindung (X = Halogen) spielt in der von Friedel und Crafts gefundenen Synthese eine wichtige Rolle. Daß bei der praktischen Ausführung die Synthese oft zu Verwickelungen Anlaß gibt, ist in der mannigfachen Wirkung des $AlCl_3$ zu suchen; diese lassen sich jedoch mit Hilfe der Aktivierungstheorie ziemlich leicht erklären. Hat man z. B. Benzol und Methylchloride, so wird durch durch den Einfluß von $AlCl_3$ eine aktivierte C—H- und eine aktivierte C—Cl-Bindung im System entstehen.

Logischerweise werden diese aktivierten Bindungen, die nach Auslösung der Ungesättigtheit streben, versuchen, sich aneinander zu lagern. Findet dies statt, so bekommt man:



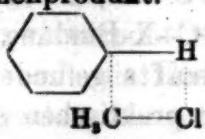
Ob dieses Produkt als direkte Folge der katalytischen Wirkung wirklich entsteht, wird von den Umständen abhängen. Im allgemeinen wird dessen Dasein nur vorübergehend sein, oder bevor das eigentliche Dasein anfängt, ist es schon wieder zersetzt.[1]) Das Resultat ist in diesem Falle das Auseinanderfallen in $C_6H_5.CH_3$ und HCl. Die aktivierende Wirkung des $AlCl_3$ bleibt jedoch noch bestehen und übt ihren Einfluß aus auf das $C_6H_5.CH_3$ und HCl, die im Sinne von $C_6H_5—CH_3$ und H—Cl aktiviert werden. Man erkennt ohne weiteres, daß die Reaktion dann auch in entgegengesetzter Richtung verlaufen kann.

---

in dem Umstande, daß minimale Affinitätsreste, welche bei den chemischen Reaktionen augenscheinlich keine Rolle spielen, gerade für die katalytische Wirkung genügend und maßgebend sind.

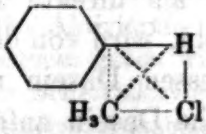
[1]) Das Nichtfaßbarsein eines solchen Additionsproduktes unter den Umständen der Reaktion ist im allgemeinen eher ein Beweis für als gegen dessen Beteiligung an dem Zustandekommen der Reaktion. Wenn es jedoch faßbare Reaktionsprodukte gibt, so müssen sie die Konstitution haben, welche durch das Aneinanderlegen der aktivierten Bindungen bedingt wird. So ist z. B. auch beim Nitrieren, Sulfonieren und Halogenieren des Benzols in Gegenwart von $AlCl_3$ und $FeCl_3$ die Bildung solcher Produkte eher zu erwarten, als die direkte Bildung von Kernadditionsprodukten.

Man kann dies leicht ersehen aus dem eventuell momentan entstandenen Zwischenprodukt:



das sich nach zwei Richtungen spalten kann: in $C_6H_5CH_3 + HCl$ und in $C_6H_6 + CH_3Cl$. Jede derartige Reaktion ist also eine Gleichgewichtsreaktion, weil die Hauptwirkung des Katalysators eine aktivierende ist, welche zu den zwei entgegengesetzten Reaktionen Anlaß gibt.[1])

Der Zerfall der Benzolkohlenwasserstoffe durch HCl und $AlCl_3$ wurde von verschiedenen Forschern konstatiert.[2]) Wenn jedoch das Cl-Atom auch Einfluß ausübt auf das Benzolkohlenstoffatom und das H-Atom auf die CH_3-Gruppe, so können sich auch C_6H_5Cl und CH_4 bilden, denn auch hier hängt die Richtung der Reaktion von den beteiligten Stoffen und den Umständen ab. Die oben gegebene Formel ist in ihrer allgemeinen Form also:



Die punktierten Linien geben die Einflüsse an, welche im allgemeinen möglich sind; ob die verschiedenen Spaltungen, welche logisch zu erwarten sind, wirklich eintreten werden, wird von den Stoffen und den Bedingungen abhängen. Die Spaltung in R—Cl und R′ ist beim Isopropylbenzol konstatiert, wobei durch HCl und $AlCl_3$ beträchtliche Mengen Propan entstehen[3]):

$$C_6H_5.CH(CH_3)_2 + HCl = C_6H_5.Cl + CH_3CH_2CH_3.$$[4])

[1]) Jedoch ist eine Verschiebung des Gleichgewichts durch den Katalysator nicht ausgeschlossen, da seine aktivierende Wirkung eine Energieänderung mit sich bringt (vgl. weiter unten).

[2]) Jacobsen, Ber. 10, 338; Heise, Töhl, Ann. Chem. 270, 155.

[3]) Heise, Töhl, a. a. O.

[4]) Ich möchte hier noch darauf hinweisen, daß eine durch $AlCl_3$ aktivierte C—C-Bindung, wie die zwischen Methylgruppe und Kern, sich zu HCl ebenso verhält, wie die aktive C—C-Bindung in Stoffen wie $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$, welches bekanntlich durch HCl glatt gespalten wird. Ebenso kann man diese aktivierte C—C-Bindung mit der gewöhnlich leicht aufspaltbaren C—O- oder C—N-Bindung vergleichen.

In der oben gegebenen Figur, welche die Einflüsse der verschiedenen Atome zeigen soll, sind die anderen Atome des Toluols außer Betracht gelassen. Die anderen Wasserstoffatome des Benzolkernes werden jedoch auch aktiviert, und es ist zu erwarten, daß unter Umständen Isomerisation oder Austausch von Wasserstoff und der CH_3-Gruppe auftreten können; denn es ist die C—C-Bindung zwischen CH_3-Gruppe und Kern noch aktiviert und kann mit einer aktivierten CH-Bindung desselben oder einem anderen Molekül in Reaktion treten.

Die Art der entstandenen Produkte wird auch von dem Katalysator abhängen. Zwar wird vielfach angenommen, daß die in das Benzol eintretende Gruppe allein „richtend" wirkt, z. B. nach ortho und para oder nach meta, jedoch kann dies nicht der wahren Sachlage entsprechen, denn man hat bei einer einer Reaktion z. B. des Toluols in Gegenwart eines Katalysators nicht mit Toluol zu tun, sondern mit Toluol und dem aktivierenden, bisweilen zugleich einwirkenden Agens und dieses System entscheidet, welche Wasserstoffatome usw. aktiviert sind[1]), also reagieren.

Wie bekannt entsteht aus Toluol mit $AlCl_3$ Dimethylbenzol und höhermethylierte Benzole neben Benzol, und auch umgekehrt können die höher methylierten Benzole durch $AlCl_3$ und HCl wieder in Benzol zurückverwandelt werden. Daß hierbei nicht etwa intermediär gebildetes Alkylchlorid reagiert, geht aus der durch Heise[2]) konstatierten Umlagerung von n-Propylbenzol in Di-n-propylbenzol bei 100° hervor. Wäre nun das Propylchlorid Zwischenprodukt, so würde Isopropylchlorid entstehen, wie aus der direkten Synthese hervorgeht. Die Wirkung des $AlCl_3$ hat also eine Reaktion zur Folge, welche direkt über die Aktivierung verläuft, ohne vorhergehende Spaltung durch HCl. Jacobsen[3])

[1]) Die Sachlage ist dieselbe wie bei der Ungesättigtheit; die Richtung der Substitution ist eine Verhältnisfrage zwischen den einander beeinflussenden Atomen, wird also von beiden abhängen. Hat man neben dem einwirkenden Agens noch einen Katalysator, so tritt sogar ein dritter mitbestimmender Faktor hinzu (vgl. Dissertation H. J. Prins, „Das Prinzip der Gegenseitigkeit").

[2]) Heise, Ber. 24, 768.

[3]) A. a. O. Finden die Umwandlungen in einem Molekül statt, so hat man eine Isomerisation, welche auch für andere Katalysatoren, z. B.

hat denn auch konstatiert, daß diese Umlagerungen auch durch $AlCl_3$ allein glatt verlaufen.

Wendet man bei der Friedel und Craftsschen Reaktion höhere Temperaturen an, so treten noch andere Reaktionen auf; denn alsdann kann vor der eigentlichen Aktivierung schon die Dissoziation anfangen und zu gleicher Zeit kann auch das $AlCl_3$ chemisch einwirken (vgl. über die Dissoziation in Verbindung mit der Aktivierung weiter unten).

Betrachten wir jetzt die aktivierte C—Cl-Bindung im Verhältnis zu den im Molekül anwesenden Wasserstoffatomen! Logisch ist zu erwarten, daß die drei theoretisch möglichen Arten von Halogenwasserstoffabspaltung [1]) wirklich vor sich gehen. Diese sind:

1. Zwischen einem H-Atom und einem X-Atom (worin X = Halogen) an demselben C-Atom.

2. Zwischen einem H-Atom und einem X-Atom am nächstliegenden C-Atom.

3. Zwischen einem H-Atom und einem X-Atom in demselben oder in einem anderen Molekül.

Die Abspaltung wird nämlich weniger durch die Stelle im Molekül, als durch die Aktivität der betreffenden Moleküle bedingt. [2]) Geben wir die Einflüsse (durch den Katalysator hervorgerufen) durch punktierte Linien, die ursprünglichen Bindungen durch Striche wieder, so bekommen wir bei einem einfachen Alkylchlorid:

bei Dibrombenzol und Xylol durch H_2SO_4 konstatiert worden ist; alle diese Erscheinungen lassen sich mit Hilfe der Aktivierungstheorie leicht erklären.

[1]) Das hier für die Halogenwasserstoffabspaltung Gesagte gilt überhaupt für alle Abspaltungen.

[2]) Vgl. Dissertation H. J. Prins, Das Prinzip der Gegenseitigkeit. Halogenwasserstoffabspaltung der ersten Art haben wir z. B. beim $C_6H_5.CH_2Cl$ und $(C_6H_5)_2CHCl$ durch $AlCl_3$. Abspaltung der zweiten Art kommt oft neben Abspaltung der ersten Art vor (vgl. z. B. Fritsch, Ann. Chem. 279, 319). Eine Abspaltung der dritten Art und dann intramolekular ist z. B. die Bildung von 9,10-Diphenylphenanthren aus $(C_6H_5)_2CCl.CCl.(C_6H_5)_2$. Alle diese Erwägungen gelten ihrer Natur gemäß auch für H_2O-, NH_3-, $RC{=}O{-}OH$-, H_2SO_4- usw. Abspaltungen.

Die Aktivierung einer Bindung, hier der C—Cl-Bindung, z. B. durch $AlCl_3$ bringt besonders einen Teil des Moleküls in einen aktiven Zustand.

Die Richtung der Reaktion wird nun von den relativen Größen der Einflüsse abhängen. Die Aktivierung der C—Cl-Bindung verursacht eine indirekte Aktivierung der nächstliegenden C—H-Bindungen (hauptsächlich unter Einfluß des jetzt aktiven Chloratoms). Man erkennt leicht, daß dadurch eintreten kann: 1. HCl-Abspaltung, 2. Isomerisation (z. B. Übergang in Isoalkylchlorid).[1]) Das durch Isomerisation entstandene Produkt ist unter dem Einfluß des Katalysators natürlich auch in einem aktiven Zustande. Sind die Aktivitätsunterschiede nicht groß, so werden beide Reaktionen nebeneinander stattfinden.

Aus der Aktivierungstheorie geht hervor, daß derartige Isomerisationen direkt über einen aktiven Zustand verlaufen.[2]) Die Annahme, daß primär ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht, ist unnötig und in vielen Fällen sicher falsch.

Die aktivierende Wirkung des $AlCl_3$ erstreckt sich auch auf die C—C-Bindung. Sie kann zur Sprengung dieser führen, insbesondere bei Stoffen, welche eine schwache derartige Bindung aufweisen. Diese durch Übersättigung entstandene schwache C—C-Bindung tritt leicht ein, wenn viel Affinität beanspruchende Atome oder Gruppen anwesend sind, z. B. viele Phenyl- oder Naphtylgruppen oder Halogenatome. Die Sprengung der C—C-Bindung verursacht den komplizierten Verlauf der Reaktion zwischen Benzol und Polyhalogenverbindungen in Gegenwart von $AlCl_3$; denn öfters sind die so entstandenen Molekülreste wieder ungesättigt und nehmen Halogenwasserstoff oder andere Reste auf.[3]) Während somit schwächere C—C-Bindungen gesprengt werden, werden stärkere C—C-Bindungen nur aktiviert

---

[1]) Vgl. z. B. Faworsky, Ann. Chem. 354, 325; Michael, Leupold, Ann. Chem. 379, 263; Brunel, Ann. Chem. 384, 245; Ber. 44, 1000; Konowalow, Ber. 18, 2808.

[2]) Auch dieser Satz ist allgemeiner Anwendung fähig.

[3]) Verlaufen derartige Reaktionen außerdem noch bei höherer Temperatur, so tritt Dissoziation ein, also vermehrt sich die Anzahl der Komponenten und damit die Zahl der möglichen Reaktionen.

(über die Ursache der verschiedenen Wirkung von $AlCl_3$ auf das Benzol, das Äthylen und aliphatische Kohlenwasserstoffe vgl. weiter unten).

Bei der Addition von Benzol an ein ungesättigtes System wird denn auch im allgemeinen nicht nur der Addent, sondern auch das ungesättigte System aktiviert: z. B. die C—C-, C—N-, C—O-, S—O- usw. Bindung. Bis jetzt haben wir einige Änderungen, welche der Katalysator verursacht, besprochen, zu gleicher Zeit tritt jedoch notwendig eine Änderung im Katalysator ein. Denn wenn ein Stoff Einfluß ausübt auf einen zweiten, so geschieht das nur, wenn er selbst eine Änderung erleidet.

Der einzige Unterschied zwischen dem Katalysator (*A*) und dem aktivierten Stoffe ist also der, daß der aktivierte Stoff (*B*) durch das Hineingreifen eines dritten Stoffes (*C*) übergeführt wird in einen vierten (z. B. *BC*), während dies bei dem Katalysator nicht stattfindet. Es ist jedoch klar, daß durch Änderung der Umstände die Aktivierung des Katalysators Hauptsache wird, d. h. der Katalysator und der aktivierte Stoff wechseln ihre Plätze, jetzt führt der dritte Stoff (*C*) den Katalysator (*A*) in einen vierten (*AC*) ein und der vorher aktivierte Stoff (*B*) ist jetzt der Katalysator. Die Katalyse ist also eine Erscheinung gegenseitiger Aktivierung[1]), die dabei nicht notwendig reagierenden Komponenten nennt man Katalysatoren.[2])

In einem Gemisch zweier Stoffe *A* und *B* kann also im einen Falle *A* reagieren und *B* Katalysator sein, im anderen Falle *B* reagieren und *A* Katalysator sein. Nehmen wir z. B. eine Lösung von H_2SO_4 in H_2O; hierbei wirkt das H_2O katalytisch beschleunigend für verschiedene Wirkungen der H_2SO_4, z. B. auf Metalle.[3]) Dagegen aktiviert die H_2SO_4 auch das

---

[1]) Vgl. Dissertation H. J. Prins, Das Prinzip der Gegenseitigkeit.

[2]) Es ist klar, daß es mehrere Katalysatoren nebeneinander geben kann, z. B. *A* und *B* aktivieren einander gegenseitig, *B* und *D* aktivieren einander gegenseitig, *D* und *E* reagieren miteinander.

[3]) Allgemein kann man den Satz der Relativität wie folgt ausdrücken: Das Verhältnis zweier Stoffe äußert sich in gegenseitiger Änderung; in dieser Form ist der Satz unbedingt gültig, sie gibt uns immer

H_2O, denn Schwefelsäure ist ein ausgezeichneter Katalysator für Wasseradditionen und Abspaltungen [natürlich für beide Richtungen, da sie Wasser aktivierend wirkt[1])]. Dies ist auch der Fall bei einer konzentrierten Lösung von HCl in H_2O. Die Additionen von HCl werden durch geringe Quantitäten Wasser stark beschleunigt; umgekehrt wird auch das Wasser vom HCl aktiviert, so daß die Mischung verseifend wirken kann. Durch diese gegenseitige Aktivierung[2]) können wir oft eine katalytische Wirkung vorhersagen; wenn wir die eine Seite der Aktivierung kennen, z. B. wenn wir wissen, daß *A* ein Katalysator ist für Reaktionen von *B*, wissen wir auch, daß unter analogen, eventuell etwas geänderten Umständen *B* ein Katalysator ist für Reaktionen von *A*.

Diese gegenseitige Aktivierung ist jedoch auch ein gegenseitiges Ungesättigtsein, so daß die direkte Folge dieser Ungesättigtheit: eine chemische Reaktion, immer zu erwarten ist. Oft wird diese Reaktion nicht unter denselben Umständen eintreten, bei denen der Katalysator katalytisch wirkt; es ist sogar möglich, daß diese Umstände nicht einmal realisierbar sind. Ihrer gegenseitigen Ungesättigtheit gemäß streben Katalysator und ungesättigter Stoff nach einer Verbindung; diese Verbindung braucht aber nicht realisierbar zu sein.

Es ist jedoch klar, daß der Katalysator, sobald er eine Verbindung mit dem aktivierten Stoff bildet, seine katalytische Wirkung als solche einbüßt.[3]) Die katalytische Wirkung

---

ein Mittel zur Charakterisierung des unmittelbaren Verhältnisses zwischen zwei Stoffen. — Ich möchte aber hinzufügen, daß dieser Satz die gegenseitige Aktivierung nicht notwendig zur Folge hat, denn es braucht die gegenseitige Änderung noch keine gegenseitige Aktivierung zu sein, diese letztere bedingt einen Zustand, welcher in vielen Fällen gilt.

[1]) Durch die Aktivierung des Wassers kann dies als Katalysator auftreten bei der Isomerisation von Sulfonsäuren, z. B. von Naphtylaminsulfonsäuren.

[2]) Auch bei Sulfonierung, z. B. der Ölsäure, wird daher die Maximalsulfonierung bei einem bestimmten Wassergehalt erreicht.

[3]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Additionsprodukt von Katalysator und aktiviertem Stoff aktiver ist, als letzterer für sich; dieser Fall gehört jedoch nicht zu den katalytischen (z. B. wenn der Katalysator ein

wird demnach maximal sein, wenn unter den gegebenen Umständen diese Additionsprodukte sich gerade noch nicht oder nicht mehr bilden, oder zum Teil in Katalysator und aktivierte Stoffe dissoziiert sind.

Wenn z. B. das $AlCl_3$ aktivierend wirkt auf die C—C-, C—N-, C—O-, C—H-, C—Cl- usw. Bindungen, so ist zu erwarten, daß auch Anlagerungsprodukte von $AlCl_3$ an diese aktivierten Bindungen möglich sind. Diese Anlagerungsprodukte sind im allgemeinen weniger aktiv, wenn sie wenigstens nicht dissoziiert sind. Andererseits sind diese Anlagerungsprodukte wertvolle Merkmale zur Auffindung von Katalysatoren; man muß alsdann jedoch sicher sein, daß man wirklich ein Anlagerungsprodukt der zu aktivierenden Bindung in Händen hat.[1])

Es ist natürlich immerhin möglich, daß ein Additionsprodukt unter den Umständen, unter denen wir es zur Katalyse benutzen wollen, sich in anderer Richtung zersetzt. Bisweilen fordert die Spaltung des Additionsproduktes Umstände, welche die Komponenten auch sofort zersetzen.

Einige Beispiele der Addition von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ an eine C—Cl-Bindung sind z. B.

$(C_6H_5)_2 . CCl_2 . AlCl_3$,
$(C_6H_5)_3 . CCl . AlCl_3$, [2])
$C_3Cl_6 . AlCl_3$, [3])
$C_2H_4Br_2 . AlBr_3$. [4])

Auch gehören hierzu wahrscheinlich die von Perrier und Böeseken gefundenen Additionsprodukte der allgemeinen Formel $R.COCl.AlCl_3$.

Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $H_2C{=}C\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ ist und HCl der aktivierte Stoff, so kann in $H_2C . C\begin{matrix}R\\R\\Cl\end{matrix}$ das Chloratom aktiver sein, als in HCl).

[1]) Sonst würde dies zu Irrtümern führen. Ist ein Anlagerungsprodukt zersetzlich, spaltet es sich sofort in andere Moleküle, so kann man demnach einen Katalysator auffinden, wenn man nur imstande ist, diese Zersetzungsreaktion und auch den primären Additionsvorgang durch Änderung der Umstände zu verlangsamen. Alsdann benutzt man weniger einen Katalysator als das katalytische Stadium, das bei jeder Reaktion auftritt (vgl. weiter unten).

[2]) Norris Sanders, Am. Chem. Journ. 25, 54.

[3]) H. J. Prins, Dissertation Delft.

[4]) Menschutkin, Chem. Centr.-Bl. 1910, II, S. 143.

Ich halte es nicht für wahrscheinlich, daß hier das $AlCl_3$ an die CO-Gruppe gebunden ist; denn erstens reagiert diese Gruppe in RCOCl auf kein Reagens direkt, zweitens sind diese Anlagerungsprodukte leicht dissoziierbar in $AlCl_3$ und RCOCl. Beispiele sind noch $COCl_2.AlCl_3$ [1]), $C_6H_5SO_2Cl.AlCl_3$.[2]) Analoge Verbindungen sind vom $FeCl_3$ bekannt.[3])

Die Gustavsonschen[4]) Verbindungen gehören wahrscheinlich zu den Additionsprodukten von $AlCl_3$ an die C—H-Bindung (sind zum Teil auch C—C-Anlagerungsprodukte). Einige davon sind jedoch sicher keine chemischen Verbindungen.[5]) Solche sind zu erwarten bei Stoffen, welche eine an sich schon aktive Bindung haben, z. B. eine aktive C—H- oder C—C-Bindung.

Additionsprodukte von $AlCl_3$ an eine C—O-Bindung haben wir bei den Ketonen[6]), Säureanhydriden u. dergl., ebenso sind die an eine C—S-Bindung bekannt.[7]) Obwohl alle diese Anlagerungsprodukte keine Zwischenprodukte sind und nicht, wie von Gustavson u. a. angenommen wird, an sich die Erklärung der katalytischen Wirkung bieten, so sind sie andererseits nicht als zufällig zu betrachten[8]), sondern sind direkte, wenn auch nicht

---

[1]) Baud, Compt. rend. **140**, 1688; Bartal, Zeitschr. anorg. Chem. **55**, 152; **56**, 49.

[2]) Böeseken, Rec. trav. chim. **19**, 24.

[3]) Böeseken, Rec. trav. chim. **22**, 315.

[4]) Dies. Journ. [2] **42**, 503 u. a.

[5]) Menschutkin, Chem. Centr.-Bl. **1910**, I, S. 167.

[6]) Perrier, Bull. [3] **31**, 859.

[7]) Fries, Volk, Ber. **42**, 1170; Böeseken, Rec. trav. chim. **24**, 214.

[8]) Die Aktivierungstheorie betrachtet also die Anlagerungsprodukte nicht als Zwischenprodukte (wie Gustavson u. a.), auch nicht als zufällige Nebenprodukte (wie Böeseken), sondern als direkte Folgen der katalytischen Wirkung. Damit ist jedoch nicht jede Zwischenreaktion ausgeschlossen, denn es ist sehr wohl möglich, daß ein direktes Additionsprodukt von A an B aktiver ist als A, und die Reaktion wie folgt verläuft:

$$A + B = AB,$$
$$AB + C = AC + B.$$

Solche Reaktionen sind jedoch nicht als katalytische zu betrachten. Dann wird es jedoch auch möglich sein, die Reaktion so verlaufen zu lassen, daß B Katalysator ist, was im obigen Beispiel nicht der Fall ist. Scharf zu scheiden sind diese Fälle nicht, jedoch ist eine Unterscheidung

notwendig realisierbare, Folgen der katalytischen Wirkung. — Es sind offenbar noch viele Additionsprodukte auch beim $AlCl_3$ usw. zu erwarten, wenn auch viele nicht realisierbar sein werden.

Wir haben somit die wichtigsten Folgen der aktivierenden Wirkung eines Katalysators, insbesondere des $AlCl_3$, besprochen und werden uns jetzt dem näheren Verhältnis zwischen Katalysator und aktiviertem Stoffe zuwenden.

Die katalytische Wirkung im allgemeinen.

Wenn einige Elemente oder chemische Verbindungen in chemischer Beziehung zueinander stehen, so kann sich dies in zweierlei Weise äußern, erstens durch eine katalytische Wirkung, zweitens durch die Bildung einer Verbindung. Offenbar ist die Bildung einer chemischen Verbindung an den Unterschied der Elemente gebunden, denn wo dieser am größten ist, da tritt auch eine Verbindung am leichtesten auf. Andererseits brauchen dergleichen Elemente öfters eine gewisse Änderung, um wirklich zu einer Verbindung zusammenzutreten. Wir sind genötigt anzunehmen, daß, insoweit ein Unterschied der Elemente die chemische Anziehung veranlaßt, in der chemischen Verbindung dieser Unterschied wenigstens zum Teil aufgehoben ist.[1]) Man kann diesen Vorgang einigermaßen dem mechanischen Zusammenwirken verschieden gerichteter Kräfte vergleichen. Jedoch ist es bei den chemischen Reaktionen kein vollständiges Aufheben des Unterschiedes, denn sonst würde man keine chemische Verbindung, sondern ein neues Element erhalten.

Da jeder Unterschied ein Verhältnis angibt, ist es klar, daß in der Verbindung $A - B$ der Unterschied zwischen A und B teilweise, jedoch der Unterschied zwischen A und C

unbedingt nötig. Böeseken hat das Unzulängliche der Zwischenreaktionshypothese mehrfach hervorgehoben und ausdrücklich betont, daß man die Erklärung der katalytischen Reaktionen in anderer Richtung zu suchen hat; er betrachtete jedoch die Bildung der Additionsprodukte als zufällig, während sie, der Aktivierungstheorie gemäß, gerade die direkte Folge sind der katalytischen Wirkung und dadurch die Erklärung der katalytischen Wirkung erleichtern.

[1]) Jede Reaktion versucht die ursprüngliche Aktion aufzuheben vgl. auch Dissertation H. J. Prins, Das Prinzip der Gegenseitigkeit).

bzw. B und C gar nicht aufgehoben ist, wenn er vielleicht auch verringert ist.[1])

In der Tat ist auch im allgemeinen in AB z. B. A durch C zu substituieren. Nichtsdestoweniger verhält sich A in AB gegenüber C, wie zu erwarten, in ganz anderer Weise als freies A gegenüber C. Diese Erscheinung ist nun nicht bloß auf die Unterschiedsänderung zurückzuführen, sondern sie zwingt uns zu der Annahme, daß die chemische Wirksamkeit von A in AB auch in quantitativer Hinsicht sich geändert hat. Jede chemische Verbindung hat also eine qualitative und quantitative Änderung der chemischen Wirksamkeit ihrer Komponenten zur Folge.

In den Verbindungen bestimmen sich die Elemente also gegenseitig. Diese gegenseitige Bestimmung erstreckt sich auch auf die Mengen der Elemente, welche zusammentreten. Hieraus geht hervor, daß die Valenz als Verhältnis der Mengen, welche sich vereinigen, logischerweise von allen Elementen in der Verbindung mitbestimmt wird, und nicht etwa für ein Element konstant sein kann. Trifft dies zu, so findet dies seine Ursache darin, daß z. B. ein Element A in der Verbindung AB zwar nicht wirksam genug ist, um noch ein zweites Atom B zu binden, jedoch niemals als vollständig gesättigt anzusehen ist, und man durch Änderung der Umstände zu einer Verbindung AB_2 gelangen kann. Unter bestimmten Umständen wird von den möglichen Verbindungen AB_n nur eine bestimmte Zahl relativ beständig sein.

Da keine Verbindung ein totales Aufheben der chemischen Wirksamkeit seiner Komponenten verursacht, so ist jede Verbindung imstande, das Verhältnis der Komponenten in einer anderen Verbindung zu stören. Wird diese Störung nicht von einer Vereinigung der beiden Verbindungen gefolgt, so hat man eine katalytische Wirkung. Offenbar ist diese Störung, diese Beeinflussung gegenseitig, so daß zwei Verbindungen AB und CD immer einander katalytisch beeinflussen.

Die katalytische Wirkung ist also die Äußerung einer Neigung zur Vereinigung und wird also überall eintreten, wo diese Neigung besteht, auch wird sie, und zwar vorüber-

[1]) Die Buchstaben deuten Elemente an (A, B, C usw.).

gehend, auftreten, wenn die Neigung wirklich zu einer chemischen Verbindung führt.

Die gegenseitige Änderung, welche zu einer katalytischen Wirkung bzw. zu einer chemischen Verbindung führt, hat seine einfachste Gestalt bei der Reaktion zwischen zwei Elementen *A* und *B*. *A* und *B* streben nach Verringerung ihres Unterschiedes.[1]) Man kann z. B. annehmen, daß die Elektronen in dem Element *A* eine andere Schwingungszahl und Amplitude haben als in *B*. Die Schwingungszahl bildet alsdann die qualitative Seite des Unterschiedes, die Amplitude die quantitative Seite.

Qualitativ ist dann der Unterschied geringer, wenn die Schwingungszahlen in *A* und *B* sich einander nähern, wobei die Amplitude dementsprechend bei beiden sich ändert. Oder man kann auch sagen: die Elemente als Atome streben nach einer bestimmten Neutralqualität. In der Verbindung werden dann *A* und *B* zum Teil (in dem verbundenen Teile) in die für sie bestimmte Neutralqualität übergegangen sein, während ein anderer Teil beider Atome in dieser Richtung geänderte, aber noch verschiedene Qualität aufweisen.

Ich möchte ausdrücklich betonen, daß hier der Begriff der Vereinigung in Vorstellungen umgesetzt und auseinander gelegt wird, weil diese uns geläufiger sind und das Geschehene leichter zu übersehen gestatten. In dieser Hinsicht bilden sie eine Arbeitshypothese, welche dem Begriff der Verbindung[2]) so genau wie möglich entspricht.

---

[1]) Dieser Unterschied ist zunächst qualitativ; um ihn quantitativ zu berechnen, muß der Qualitätsunterschied zurückgeführt werden auf einen Quantitätsunterschied, wobei das qualitative in der Vorstellung zurückgedrängt und für alle Elemente als gleich angenommen wird.

[2]) Die Affinität offenbart sich als ein Streben nach Vereinigung, welche in letzter Instanz ein Identischwerden ist. Jede Vereinigung hat jedoch neben den Merkmalen der vereinten Komponenten auch das Merkmal einer Einheit. Obwohl nun der Begriff die Vielheit und die Einheit in einer Vereinigung zu gleicher Zeit umfassen kann, ist die Vorstellung gezwungen, diese beiden logisch notwendigen Seiten einer Vereinigung in gesonderten Vorstellungen zum Ausdruck zu bringen. So ist die Neutralqualität die Vorstellung der Einheit, der restierende Unterschied die Vorstellung der Vielheit.

Die Hauptsache ist also, daß, bevor zwei Atome *A* und *B* sich verbinden, sie sich qualitativ nähern und dadurch die für die chemische Verkettung verfügbare Energie auch quantitativ sich ändert, da die Qualität und die Quantität miteinander in einem funktionellen Verhältnis stehen. Diese Änderungen bewirken das katalytische Stadium, das bei der Reaktion auftritt und wodurch z. B. das Atom *A*, sich unter dem Einfluß von *B* befindend, auch mit anderen Atomen *C* und *D* verbinden wird. Es ist ohne weiteres klar, daß ein solches katalytisches Stadium immer auftritt, wo eine Verbindung sich bildet, einerlei, ob diese zwischen Elementen oder Verbindungen oder zwischen beiden auftritt.

Die bisherige Erfahrung gestattet jedoch nicht, diese Änderungen in Einzelheiten zu beschreiben. Dafür wäre eine sorgfältige Untersuchung der katalytischen Vorgänge bei Verbindungen von einfacher Zusammensetzung notwendig. Insbesondere sollte darauf geachtet werden, bei welchen einfachen Verbindungen ein und derselbe Katalysator wirksam ist, und in welchem Maße. Dieselben katalytischen Stadien treten natürlich auch bei der Zersetzung einer Verbindung auf. Es ist jedoch klar, daß der Einfluß von *A* auf *B* bei der katalytischen Wirkung stehen bleiben kann. Alsdann ist *A* Katalysator gegenüber *B* und *B* gegenüber *A*.

Auch dies kann zwischen Elementen, Elementen und Verbindungen und zwischen Verbindungen auftreten. Chemische Verbindungen können ohne Zersetzung verschiedene Änderungen erleiden. Eine dieser Änderungen ist die gegenseitige Aktivierung. Diese wird zwischen *A* und *B* anders sein, als zwischen *A* und *C*. In allen diesen Fällen bleiben jedoch die Verbindungen bestehen. Dies ist klar, wenn wir bedenken, daß eine chemische Verbindung als eine Vereinigung sowohl eine Einheit als eine Vielheit darstellt, d. h. sich sowohl als etwas Einheitliches wie als etwas Zusammengesetztes verhält; so daß eine Verbindung sich in verschiedenen Stadien befinden kann, in denen entweder das Einheitliche oder das Verschiedene mehr ausgeprägt ist. Energetisch kann man dies so ausdrücken, daß die Energie der Atome in der Verbindung sich qualitativ und quantitativ ändert und diese Änderung das mehr oder weniger Aktivsein der Verbindung bewirkt. Auch

Wärme, Elektrizität usw. können eine derartige Änderung bewirken.

Im allgemeinen läßt sich von zwei Verbindungen *A* und *B* nur sagen, daß sie sich gegenseitig ändern. Ist diese Änderung die Folge einer Neigung zur Vereinigung von *A* und *B*, so werden *A* und *B* aktiviert, und zwar besonders die bei der eventuellen Vereinigung beanspruchten Atome mit ihren Bindungen. Tritt die Vereinigung von *A* und *B* gerade nicht oder nicht mehr ein, so ist zu erwarten, daß alsdann die katalytische Wirkung maximal sein wird. Treten die Komponenten zu einer Verbindung zusammen, so sind die entstandenen Verbindungen Merkmale für das Auffinden von Katalysatoren, da sie eine direkte Folge der Aktivierung darstellen.

Jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß die Umstände, welche für das Eintreten der Vereinigung günstig sind, eine anderweitige Zersetzung hervorrufen, so daß die Vereinigung als Folge der Aktivierung nicht zu realisieren ist.

Da die Aktivierung immer gegenseitig ist, so ist das teilweise Mitreagieren des Katalysaters zu erwarten. Durch Änderung der Umstände wird, wenn *A* und *B* einander aktivieren, die Aktivierung von *A* oder von *B* mehr in den Vordergrund treten.[1])

Das katalytische Stadium, das bei jeder chemischen Vereinigung mehr oder weniger schnell durchlaufen wird, wird oft Nebenreaktionen hervorrufen oder andere Moleküle zur Reaktion anregen. Dies ist z. B. der Fall bei den induzierten Reaktionen.[2]) Um die Wirkung eines Katalysators übersichtlich darzustellen, kann man die Beeinflussung durch punktierte Linien angeben, z. B.:

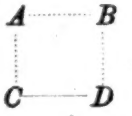
Diese vier „Bindungen“ zwischen den Atomen *A*, *B*, *C* und *D* können nun im allgemeinen verschiedene Stadien durchlaufen,

[1]) Alle diese Betrachtungen gelten sowohl für Beziehungen zwischen Elementen als auch für Verbindungen.

[2]) So lassen sich z. B. die Oxydationen durch Sauerstoff, das Mitoxydieren anderer Stoffe, die Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen (oder bei Reduktionen) leicht erklären.

die abhängig sind von dem Einfluß von AB auf CD und von der Bindefestigkeit von AB und CD. Z. B. kann in

die Bindung 1 verschwinden und eine Beeinflussung ihre Stelle einnehmen:



,

alsdann fängt eine Dissoziation von AB an usw. Man bekommt so ein leicht übersichtliches Bild von den Reaktionen, welche eintreten können, durch Änderungen in den Beeinflussungen. Auch kann indirekte Katalyse eintreten, z. B. eine Verbindung AB beeinflußt eine Verbindung CD, welche ihrerseits eine Verbindung EF zu einer Umlagerung oder einer Reaktion veranlaßt.

Ich kann hier nicht auf Einzelheiten eingehen, da die Anwendung der Aktivierungstheorie für jeden Fall verschieden ist. Zur Erläuterung diene jedoch folgendes: Wenn ein Katalysator wie Ni[1]), welches z. B. die folgenden Bindungen aktiviert: H—H, C—H, C—C, C=O, dadurch imstande ist, Wasserstoff anzulagern, so kann er auch Wasserstoff abspaltend wirken, da die Richtung der Reaktion, durch die Aktivierung ermöglicht, von den Umständen und der Art der betreffenden Stoffe abhängt. Ebenso kann er die Anlagerung einer C—H-Bindung an eine C—C-, C=O- usw. Bindung verursachen.

Dasselbe gilt für Verbindungen wie Al_2O_3, welche also in dem Stadium, worin sie sich noch nicht oder nicht mehr mit Wasser vereinigen, das H_2O und auch die O—H- und C—OH-Bindungen aktivieren können, also auch Kondensationen unter H_2O-Abspaltung bewirken können, oder das Reagieren des aktivierten Wassers mit Halogenen usw. bewirken oder Wasser anlagernd wirken usw. So lassen sich voraussichtlich sehr verschiedene katalytische Wirkungen methodisch ordnen und

[1]) Das Nickel zeigt unter den Umständen, worin es katalysierend wirkt, Neigung, sich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu verbinden.

einigung mehr oder weniger schnell durchlaufen wird, wird oft Nebenreaktionen hervorrufen oder andere Moleküle zur Reaktion anregen. Dies ist z. B. der Fall bei den induzierten Reaktionen.[2]) Um die Wirkung eines Katalysators übersichtlich darzustellen, kann man die Beeinflussung durch punktierte Linien angeben, z. B.:

Diese vier „Bindungen" zwischen den Atomen *A*, *B*, *C* und *D* können nun im allgemeinen verschiedene Stadien durchlaufen,

[1]) Alle diese Betrachtungen gelten sowohl für Beziehungen zwischen Elementen als auch für Verbindungen.

[2]) So lassen sich z. B. die Oxydationen durch Sauerstoff, das Mitoxydieren anderer Stoffe, die Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen (oder bei Reduktionen) leicht erklären.

vervollständigen, da die Aktivierungstheorie nicht nur die Ursache der Katalyse, sondern auch die Beziehung zwischen Katalysator und dem zu aktivierenden Stoff klarlegt.

Ein Beispiel von der Gegenseitigkeit der katalytischen Wirkung ist z. B. das System Schwefelsäure–Wasser, worin das Wasser durch die Schwefelsäure aktiviert wird, und dieses System sowohl Wasser anlagernd als Wasser abspaltend wirken kann. Jedoch wird auch die Schwefelsäure aktiviert, eine Aktivierung, welche bis zur Ionisation geht, und andererseits die Anlagerung der Schwefelsäure an ungesättigte Systeme veranlaßt.

Die Aktivierungstheorie setzt uns weiter in den Stand, aus einer bekannten Wirkung eines Katalysators andere vorherzusagen. So z. B. können Verbindungen mit „dreiwertigem" N-Atom sich mit Säuren und ihren Derivaten verbinden; es ist also zu erwarten, daß, wenn dies gerade nicht eintritt oder die Verbindungen zum Teil dissoziiert sind, genannte Stoffe einander katalytisch beeinflussen werden. Man kann diese Stickstoffverbindungen also zur Aktivierung von C—X (worin X = Halogen), von C—Y (worin Y ein Säureradikal), von C—OH (z. B. für Wasserabspaltung), ebenso von Säuren oder analog reagierenden Verbindungen anwenden. Man denke z. B. an die H_2O-Abspaltung zwischen Aldehyden usw. und Verbindungen vom Typus $CH_2R_1R_2$, worin R_1 und R_2 Gruppen sind, welche die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe aktivieren.

Die aktivierende Wirkung von „alkalischen Substanzen", wie z. B. NaOH, KOH, $NaOC_2H_5$ usw., beruht auf der Eigenschaft des Metalles, in diesen Verbindungen auf „negative" Gruppen wie die C=O-Gruppe zu reagieren, wodurch die C=O-Gruppe aktiviert wird und sehr verschiedene Kondensationen erfolgen können. Dasselbe gilt auch für die Alkalimetalle.

Auch beruht die leichte Reduktion von C=O und verwandten Gruppen im alkalischen Medium auf dieser Neigung. Stoffe, wie Natrium und Natriumalkoholat, aktivieren jedoch begreiflicherweise auch C—H-Bindungen, wenn unter anderen Umständen das H-Atom durch Alkali substituierbar ist. Die katalytischen Wirkungen von wäßrigen Säuren, Alkalien und Salzlösungen finden oft ihre Ursache in der Wasseraktivierung

durch diese Substanzen. Bei den Alkalien und Säuren treten noch ihre spezifischen Charaktere hinzu. — Man könnte natürlich diese Beispiele durch unzählige andere vermehren.

Daß ein Katalysator oft so vielseitig wirksam sein kann, hat seine Ursache in dem Umstande, daß schon die Neigung zur chemischen Einwirkung für die Katalyse genügt. Da wir jedoch gewöhnlich die Art einer Verbindung nach ihren chemischen Reaktionen beurteilen, sind wir geneigt, nur geringe Verwandtschaften, welche gerade die Katalyse verursachen, zu übersehen. Zur Beurteilung einer katalytischen Wirkung müssen wir daher auch geringen Verwandtschaften genügend Rechnung tragen.

Delft, Januar 1914.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Über einige höhere Benzolhomologe;

von

O. M. Halse.

Vor einigen Jahren[1]) hat Herr E. Schreiner durch eine Verknüpfung der Reaktionen von Barbier-Grignard und Friedel-Crafts eine Reihe Benzolhomologe vom Typus

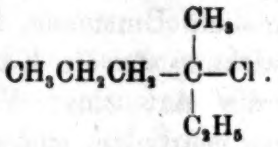
$$C_6H_5-C\begin{cases}R_I\\R_{II}\\R_{III}\end{cases}$$

dargestellt. Die Arbeit war noch nicht abgeschlossen, und so habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Bödtker diese gut verlaufenden Synthesen weiter geführt. Dabei haben mir die schon gewonnenen Erfahrungen sehr genützt. Um mich kurz zu fassen, kann ich auf die genannte Arbeit von Schreiner

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 292.

hinweisen, deren unmittelbare Fortsetzung die vorliegende Untersuchung ist.

Methyläthyl-n-propylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde in bekannter Weise aus Methyläthylketon und n-Propylmagnesiumbromid dargestellt. Es ist schon von Sokoloff[1]) nach der Reaktion von Saytzeff aus Methyl-n-propylketon, Zink und Methyljodid dargestellt. Siedepunkt, 142°–144°, und spezifisches Gewicht $d\frac{18°}{4°} = 0{,}8283$ stimmen mit seinen Angaben überein. Das Carbinol wurde mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich das Chlorid alsbald abschied. Es wurde vom gebildeten Wasser getrennt und durch Einleiten von trockner Kohlensäure und Stehenlassen über Natronkalk im Exsiccator von überschüssigem Chlorwasserstoff befreit. Unter gewöhnlichem Druck destilliert, spaltet das Chlorid Chlorwasserstoff ab. Unter 15 mm siedet es unzersetzt bei 39°—40°. Aus 25 g Carbinol wurden 23 g Chlorid erhalten.

Die Chlorbestimmung wurde einfach durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgende Titrierung mit Silbernitrat ausgeführt.

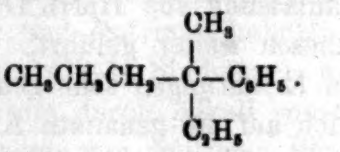
Berechnet für $C_7H_{15}Cl$:		Gefunden:
Cl	26,35	25,94 % .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}42705$, sein spezifisches Gewicht $\frac{20°}{4°} = 0{,}8787$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39{,}30.$$

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$: $R_m = 39{,}39$.

Methyläthyl-n-propylphenylmethan,



[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 431.

Dieses tertiäre Heptylbenzol wurde in üblicher Weise[1]) nach Friedel-Crafts dargestellt. Auf 1 Mol. Chlorid kommen etwa 10 Mol. Benzol und möglichst wenig Aluminiumchlorid, in diesem Falle ungefähr 20% des angewandten Alkylchlorids. Aus 60 g Chlorid wurden 35 g Kohlenwasserstoff vom Siedep. 110°—112° bei 15 mm erhalten.

Berechnet für $C_{13}H_{20}$:		Gefunden:
C	88,55	88,41 %
H	11,45	11,26 „ .

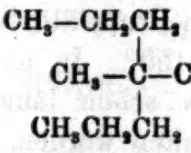
Diese wie die folgenden Verbrennungen sind nach Dennstedt im elektrischen Heräusofen ausgeführt.

Der Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}49951$, das spezifische Gewicht $d_{4°}^{20°} = 0{,}8819$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$R_m = 58{,}64$. Berechnet für $C_{13}H_{20}$: $R_m = 58{,}63$.

Der Kohlenwasserstoff bildet, ebenso wie die unten beschriebenen, eine farblose, dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Methyldi-n-propylchlormethan,



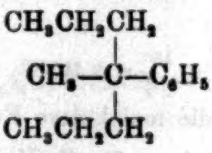
Das entsprechende Carbinol wurde aus Äthylacetat und n-Propylmagnesiumbromid erhalten, Sdp. 61°—63° bei 12 mm. Es ist schon von Gortaloff[2]) nach der Reaktion von Saytzeff dargestellt worden. Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entsteht das Chlorid vom Siedep. 50°—51° bei 12 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}Cl$:		Gefunden:
Cl	23,86	23,41 % .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}43098$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{20°} = 0{,}8690$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$R_m = 44{,}23$. Berechnet für $C_8H_{17}Cl$: $R_m = 44{,}01$.

Methyldi-n-propylphenylmethan,



[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 81, 558.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 204.

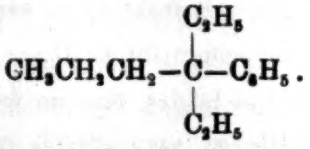
Dieses tertiäre Octylbenzol wurde geradeso wie das oben beschriebene Heptylbenzol dargestellt. Aus 50 g Octylchlorid wurden 41 g Kohlenwasserstoff erhalten; Siedep. 120°—121° bei 12 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{22}$:		Gefunden:
C	88,42	88,26 %
H	11,58	12,10 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}49326$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{20°} = 0{,}8708$. Demnach ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 63{,}43$. Berechnet für $C_{14}H_{22}$: $R_m = 63{,}25$.

Diäthyl-n-propylphenylmethan,



Das entsprechende Carbinol wurde aus buttersaurem Äthyl und Äthylmagnesiumjodid erhalten: Siedep. 158°—159°. Sokoloff[1]) hat es schon aus n-Propyläthylketon, Zink und Äthyljodid dargestellt, Siedep. 159°. In unreinem Zustande ist es außerdem von Butlerow schon längst aus dem genannten Keton und Zinkäthyl erhalten worden. Auch das sehr zersetzliche Chlorid ist von diesem Forscher dargestellt.

Das spezifische Gewicht des Carbinols wurde in Übereinstimmung mit Sokoloff gefunden: $d_{4°}^{22°} = 0{,}8365$. Sein Brechungsindex ist

$$n_{[D]}^{13°} = 1{,}43216.$$

Das durch Sättigung des Carbinols mit Chlorwasserstoff erhaltene rohe Chlorid wurde ohne weitere Reinigung mit überschüssigem Benzol und Aluminiumchlorid behandelt. Aus 50 g Chlorid wurden 28 g Kohlenwasserstoff erhalten. Siedep. 237° bis 238°.

Berechnet für $C_{14}H_{22}$:		Gefunden:
C	88,33	88,15 %
H	11,67	11,26 „ .

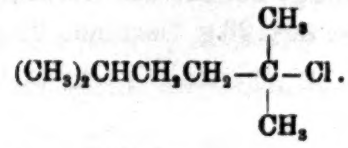
Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}49383$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{16°} = 0{,}8748$. Demnach ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 63{,}21$. Berechnet für $C_{14}H_{22}$: $R_m = 63{,}25$.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 440.

Dimethylisoamylchlormethan,



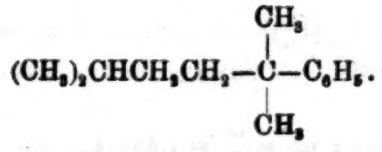
Das entsprechende Carbinol wurde aus Aceton und Isoamylmagnesiumbromid erhalten, wie es schon längst von Grignard dargestellt wurde. Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entstand das Chlorid, Siedep. 44°—45° bei 14 mm; Ausbeute aus 48 g Carbinol 43 g Chlorid.

Berechnet für $C_8H_{17}Cl$:		Gefunden:
Cl	23,86	23,84 % .

Sein Brechungsindex ist $n\,\frac{15°}{[D]} = 1{,}42495$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{18°}{4°} = 0{,}8476$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$R_m = 44{,}81$. Berechnet für $C_8H_{17}Cl$: $R_m = 44{,}01$.

Dimethylisoamylphenylmethan,



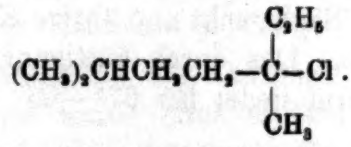
Dieser mit den beiden oben beschriebenen Octylbenzolen isomere Kohlenwasserstoff wurde in ganz analoger Weise nach Friedel-Crafts dargestellt. Siedep. 116°—117° bei 14 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{22}$:		Gefunden:
C	88,50	87,90 %
H	11,50	11,48 „ .

Sein Brechungsindex ist $n\,\frac{15°}{[D]} = 1{,}50233$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{18°}{4°} = 0{,}8844$. Demnach ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 63{,}43$. Berechnet für $C_{14}H_{22}$: $R_m = 63{,}25$.

Methyläthylisoamylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde aus Methyläthylketon und Isoamylmagnesiumbromid dargestellt, wie schon Kono-

waloff[1]) es gewonnen hat: Siedep. 175°. Das Carbinol mit Chlorwasserstoff gesättigt lieferte das Chlorid, Siedep. 63°—64° bei 15 mm; Ausbeute aus 26 g Carbinol 22 g reines Chlorid.

Berechnet für $C_9H_{19}Cl$:		Gefunden:
Cl	21,81	21,87 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}43457$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{18{,}5°} = 0{,}8692$. Demnach ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 48{,}77$. Berechnet für $C_9H_{19}Cl$: $R_m = 48{,}63$.

Methyläthylisoamylphenylmethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5 .$$

Dieses tertiäre Nonylbenzol wurde in üblicher Weise aus dem entsprechenden Chlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten: Siedep. 122°—123° bei 14 mm. 20 g Chlorid gaben nur 12 g reinen Kohlenwasserstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,20	88,05 %
H	11,80	11,75 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{13°} = 1{,}49894$, sein spezifisches Gewicht $d_{4°}^{16°} = 0{,}8788$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$R_m = 68{,}02$. Berechnet für $C_{15}H_{24}$: $R_m = 67{,}87$.

Äthyldi-n-propylchlormethan,

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle CH_3CH_2CH_2}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl .$$

Das entsprechende Carbinol wurde durch Einwirkung von Propylmagnesiumbromid auf propionsaures Äthyl erhalten. Es ist schon von Saytzeff[2]) aus Butyron, Äthyljodid und Zink dargestellt worden. Siedepunkt und übrige Konstanten stimmen mit seinen Angaben. Das durch Sättigung mit Chlorwasserstoff erhaltene Chlorid siedet bei 67°—68° bei 12 mm.

---

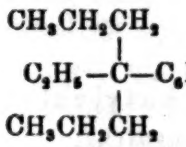
[1]) Chem. Centr.-Bl. 1904, I, S. 1496.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 198.

Berechnet für $C_9H_{19}Cl$:		Gefunden:
Cl	21,81	21,71 %.

Sein Brechungsindex ist $n\,{}^{15°}_{[D]} = 1{,}43878$, sein spezifisches Gewicht $d\,{}^{20°}_{4°} = 0{,}8821$. Die molekulare Refraktion ist somit: $R_m = 48{,}44$. Berechnet für $C_9H_{19}Cl$: $R_m = 48{,}63$.

Äthyldi-n-propylphenylmethan,

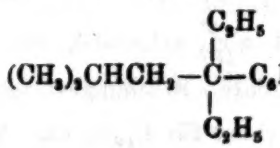


Dieses mit dem oben beschriebenen isomere, tertiäre Nonylbenzol wurde in üblicher Weise dargestellt. Aus 60 g Alkylchlorid wurden 51 g Kohlenwasserstoff erhalten; Siedep. 127°—128° bei 15 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,20	87,86 %
H	11,80	11,82 „ .

Sein Brechungsindex ist $n\,{}^{15°}_{[D]} = 1{,}49211$, sein spezifisches Gewicht $d\,{}^{20°}_{4°} = 0{,}8698$. Demnach ist die molekulare Refraktion: $R_m = 68{,}12$. Berechnet für $C_{15}H_{24}$: $R_m = 67{,}87$.

Diäthylisobutylphenylmethan,



Das entsprechende Carbinol wurde aus isovaleriansaurem Äthyl und Äthylmagnesiumjodid in Übereinstimmung mit Masson[1]) als eine bei 171°—172° siedende Flüssigkeit erhalten.

Sein Brechungsindex ist $n\,{}^{13°}_{[D]} = 1{,}43457$, sein spezifisches Gewicht $d\,{}^{22°}_{4°} = 0{,}8396$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$R_m = 44{,}8$. Berechnet für $C_9H_{20}O$: $R_m = 45{,}29$.

Das durch Sättigung des Carbinols mit Chlorwasserstoff entstandene Chlorid wurde ohne weitere Reinigung mit Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol behandelt. Aus

[1]) Compt. rend. **131**, 483.

30 g rohem Chlorid wurden 15 g reines Nonylbenzol erhalten. Siedep. 240°—242°.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}49097$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{16^\circ} = 0{,}8725$. Die molekulare Refraktion ist demnach:

$R_m = 67{,}71$. Berechnet für $C_{15}H_{24}$: $R_m = 67{,}87$.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,20	87,94 %
H	11,80	11,66 „ .

Methyldiisobutylchlormethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2$$
$$|$$
$$CH_3—C—Cl\ .$$
$$|$$
$$(CH_3)_2CHCH_2$$

Durch Einwirkung von Äthylacetat auf Isobutylmagnesiumbromid entsteht das schon von Bodrou und Taboury[1]) auf anderem Wege dargestellte Methyldiisobutylcarbinol; der Siedepunkt, 78°—80° bei 12 mm, sowie die übrigen Konstanten stimmen mit den Angaben der genannten Forscher überein. Das aus dem Carbinol durch Sättigung mit Chlorwasserstoff erhaltene Chlorid siedet bei 82°—83° unter 25 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{21}Cl$:		Gefunden:
Cl	20,07	20,08 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}43336$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{,}8657$. Das molekulare Brechungsvermögen beträgt somit:

$R_m = 53{,}03$. Berechnet für $C_{10}H_{21}Cl$: $R_m = 53{,}24$.

Methyldiisobutylphenylmethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2$$
$$|$$
$$CH_3—C—C_6H_5\ .$$
$$|$$
$$(CH_3)_2CHCH_2$$

30 g von dem soeben beschriebenen Decylchlorid lieferten 21 g tertiäres Decylbenzol. Siedep. 143°—144° bei 18 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{26}$:		Gefunden:
C	88,10	87,55 %
H	11,90	11,91 „ .

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1909 [2], 423.

Der Brechungsindex ist $n\,{}^{15^0}_{[D]} = 1{,}49497$, das spezifische Gewicht $d\,{}^{20^0}_{4^0} = 0{,}8753$. Das molekulare Brechungsvermögen ist demnach:

$R_m = 72{,}63$. Berechnet für $C_{16}H_{26}$: $R_m = 72{,}49$.

Tri-n-propylchlormethan, $(CH_3CH_2CH_2)_3C—Cl$.

Das entsprechende Carbinol wurde aus Propylmagnesiumbromid und n-buttersaurem Äthyl in guter Ausbeute erhalten. Dieses Tri-n-propylcarbinol ist schon von Konowaloff[1]) und später von Mazurewitsch[2]) auf anderem Wege dargestellt worden. Siedep. 84°—85° bei 12 mm. Aus 48 g Carbinol wurden durch Sättigung mit Chlorwasserstoff 45 g Chlorid erhalten. Siedep. 80° bei 12 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{21}Cl$:		Gefunden:
Cl	20,07	20,01 %

Sein Brechungsindex ist $n\,{}^{15^0}_{[D]} = 1{,}44209$, seine Dichte $d\,{}^{20^0}_{4^0} = 0{,}8779$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 53{,}20$. Berechnet für $C_{10}H_{21}Cl$: $R_m = 53{,}24$.

Tri-n-propylphenylmethan, $(CH_3CH_2CH_2)_3C—C_6H_5$.

Dieser mit dem oben beschriebenen tertiären Decylbenzol isomere Kohlenwasserstoff wurde aus dem entsprechenden Chlorid in mäßiger Ausbeute erhalten, aus 40 g nur 20 g. Obgleich mit dem üblichen Überschuß von Benzol gearbeitet wurde, bildeten sich Didecylbenzole. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 140°—141° unter 15 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{26}$:		Gefunden:
C	88,10	87,87 %
H	11,90	11,90 „ .

Sein spezifisches Brechungsvermögen ist $n\,{}^{15^0}_{[D]} = 1{,}4924$, seine Dichte $d\,{}^{20^0}_{4^0} = 0{,}8694$. Somit beträgt die molekulare Refraktion:

$R_m = 72{,}80$. Berechnet: $R_m = 72{,}48$.

Isobutyldi-n-propylchlormethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2—\overset{\displaystyle CH_2CH_2CH_3}{\underset{\displaystyle CH_2CH_2CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—Cl\ .$$

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1902 [1], S. 1271.
[2]) Ebenda 1911 [1], S. 1500.

Das entsprechende Carbinol wurde aus isovaleriansaurem Äthyl und Propylmagnesiumbromid in guter Ausbeute erhalten. Siedep. 86°—88° bei 12 mm.

Dichte: $d\,\frac{22°}{4°} = 0{,}8311$, Brechungsindex: $n\,\frac{13°}{[D]} = 1{,}43908$. Demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 54{,}50$. Berechnet für $C_{11}H_{24}O$: $R_m = 54{,}52$.

Amouroux und Murat[1]), die dasselbe Carbinol aus Butyron und Isobutylmagnesiumchlorid in geringer Ausbeute dargestellt haben, geben von den obigen Konstanten etwas abweichende Werte an.

Das Chlorid entsteht durch Sättigung des Carbinols mit Chlorwasserstoff. Aus 48 g Carbinol wurden 36 g reines Chlorid erhalten. Siedep. 90°—91° bei 13 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{23}Cl$:		Gefunden:
Cl	18,60	18,52 %

Sein Brechungsindex ist $n\,\frac{13°}{[D]} = 1{,}44662$, sein spezifisches Gewicht $d\,\frac{22°}{4°} = 0{,}8774$. Demnach ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 58{,}00$. Berechnet für $C_{11}H_{23}Cl$: $R_m = 57{,}86$.

Isobutyldi-n-propylphenylmethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2-\underset{\displaystyle CH_2CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle CH_2CH_2CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5\ .$$

Aus 30 g des soeben beschriebenen Chlorids wurden nach Friedel-Crafts 17 g von diesem tertiären Undecylbenzol erhalten. Siedep. 143°—144° bei 11 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{28}$:		Gefunden:
C	87,85	87,93 %
H	12,15	12,07 „ .

Sein Brechungsindex ist $n\,\frac{13°}{[D]} = 1{,}496$, seine Dichte $d\,\frac{16°}{4°} = 0{,}8750$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 77{,}53$. Berechnet für $C_{17}H_{28}$: $R_m = 77{,}10$.

---

[1]) Compt. rend. 154, 992.

Methyldiisoamylchlormethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$
$$CH_3—C—Cl\ .$$
$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$

Das Methyldiisoamylcarbinol wurde nach Grignard[1]) aus Äthylacetat und Isoamylmagnesiumbromid dargestellt. Siedep. 105°—106° bei 12 mm. Das entsprechende Chlorid wurde durch Sättigung von 70 g Carbinol mit Chlorwasserstoff in einer Menge von 65 g erhalten. Siedep. 100°—101° bei 12 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{25}Cl$:		Gefunden:
Cl	17,32	17,15 % .

Sein spezifisches Brechungsvermögen ist $n\,{}^{15°}_{[D]} = 1{,}44210$, seine Dichte $d\,{}^{20°}_{4°} = 0{,}8625$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 62{,}79$. Berechnet für $C_{12}H_{25}Cl$: $R_m = 62{,}48$.

Methyldiisoamylphenylmethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$
$$CH_3—C—C_6H_5\ .$$
$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$

Aus 60 g des entsprechenden Alkylchlorids wurden bei der Reaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid 42 g Kohlenwasserstoff erhalten. Siedep. 153°—155° bei 15 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{30}$:		Gefunden:
C	87,80	87,95 %
H	12,20	12,18 „ .

Sein Brechungsindex ist $n\,{}^{15°}_{[D]} = 1{,}49326$, sein spezifisches Gewicht $d\,{}^{20°}_{4°} = 0{,}8728$. Demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 81{,}95$. Berechnet für $C_{18}H_{30}$: $R_m = 81{,}72$.

Äthyldiisoamylcarbinol,

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$
$$C_2H_5—C—OH\ .$$
$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$

Dieses Carbinol entsteht durch Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf propionsaures Äthyl in recht guter Ausbeute. Siedep. 119°—120° bei 17 mm.

---

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1901 [1], S. 612.

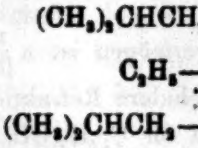
Berechnet für $C_{13}H_{28}O$:		Gefunden:
C	78,00	77,84 %
H	14,00	14,52 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}44602$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{18{,}5^\circ} = 0{,}8337$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 63{,}97$. Berechnet für $C_{13}H_{28}O$: $R_m = 63{,}76$.

Es ist eine dicke, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit. Die anderen bis jetzt erwähnten Carbinole rochen alle mehr oder weniger campherartig.

Äthyldiisoamylchlormethan,



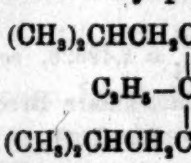
Dieses Chlorid wurde aus dem oben beschriebenen Carbinol in üblicher Weise in sehr guter Ausbeute erhalten. Siedep. 117°—118° bei 15 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{27}Cl$:		Gefunden:
Cl	16,21	16,24 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}44662$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{18{,}5^\circ} = 0{,}8658$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 67{,}43$. Berechnet für $C_{13}H_{27}Cl$: $R_m = 67{,}10$.

Äthyldiisoamylphenylmethan,



Dieses tertiäre Tridecylbenzol wurde aus obigem Chlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt. Ausbeute 23 g aus 40 g Chlorid. Siedep. 170°—172° bei 14 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{32}$:		Gefunden:
C	87,61	87,36 %
H	12,39	12,23 „ .

Sein spezifisches Brechungsvermögen ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}50735$, seine Dichte $d_{4^\circ}^{18{,}5^\circ} = 0{,}8955$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 86{,}45$. Berechnet für $C_{19}H_{32}$: $R_m = 86{,}34$.

n-Propyldiisoamylcarbinol,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CHCH_2CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH_2CH_2-C-OH\ . \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2CHCH_2CH_2 \end{array}$$

Dieses Carbinol wurde aus buttersaurem Äthyl und Isoamylmagnesiumbromid in guter Ausbeute erhalten. Siedep. 125°—126° bei 13 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{30}O$:		Gefunden:
C	78,50	77,81 %
H	14,14	14,13 „ .

Sein spezifisches Brechungsvermögen ist $n_{[D]}^{15°} = 1{,}44511$, seine Dichte $d\frac{20°}{4°} = 0{,}8347$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 68{,}25$. Berechnet für $C_{14}H_{30}O$: $R_m = 68{,}37$.

Dicke, schwach obstartig riechende Flüssigkeit.

n-Propyldiisoamylchlormethan,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CHCH_2CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH_2-CH_2-C-Cl\ . \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2CHCH_2-CH_2. \end{array}$$

Dieses Chlorid bildet sich wie gewöhnlich in sehr guter Ausbeute durch Sättigung des oben beschriebenen Carbinols mit Chlorwasserstoff. Siedep. 125°—126° bei 15 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{29}Cl$:		Gefunden:
Cl	15,24	15,16 % .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16°} = 1{,}44782$, sein spezifisches Gewicht $d\frac{20°}{4°} = 0{,}8672$. Demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 71{,}80$. Berechnet für $C_{14}H_{29}Cl$: $R_m = 71{,}72$.

n-Propyldiisoamylphenylmethan,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CHCH_2CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH_2CH_2-C-C_6H_5\ . \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2CHCH_2CH_2 \end{array}$$

Durch Einwirkung von 65 g des entsprechenden Chlorids auf Benzol und Aluminiumchlorid wurden 60 g von diesem Tetradecylbenzol erhalten. Siedep. 180°—181° bei 15 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{54}$:		Gefunden:
C	87,60	86,88 %
H	12,40	12,50 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}48751$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{,}8677$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 90{,}69$. Berechnet für $C_{30}H_{54}$: $R_m = 90{,}95$.

Isobutyldiisoamylphenylmethan,

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$
$$(CH_3)_2CHCH_2-C-C_6H_5 .$$
$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$$

Das Isobutyldiisoamylcarbinol wurde aus Isoamylmagnesiumbromid und isovaleriansaurem Äthyl dargestellt. Siedep. 128° bei 12 mm. Es ist schon von Grignard[1]) auf anderem Wege erhalten worden. Das durch Sättigung des Carbinols mit Chlorwasserstoff entstandene Chlorid war so unbeständig, daß es ohne weitere Reinigung mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt wurde. Das in dieser Weise gebildete Pentadecylbenzol siedet bei 172°—173° bei 11 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{36}$:		Gefunden:
C	87,50	87,76 %
H	12,50	12,24 „ .

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{15^\circ} = 1{,}50623$, seine Dichte $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{,}89817$. Somit ist die molekulare Refraktion:

$R_m = 95{,}29$. Berechnet für $C_{21}H_{36}$: $R_m = 95{,}58$.

Zusammmenfassung.

Im ganzen sind in dieser Weise 14 tertiäre Benzolhomologe dargestellt worden. Dazu kommen noch die vier von Schreiner dargestellten. Es lassen sich noch weitere 14 voraussehen, deren Synthesen bald in Angriff genommen werden sollen. Es wird sich dann herausstellen, inwieweit Gesetzmäßigkeiten in bezug auf physikalische Konstanten und andere Eigenschaften beobachtet werden können. Mit dem bis jetzt vorliegenden Material lassen sich einstweilen solche nicht ermitteln.

---

[1]) Compt. rend. 138, 152.

Was die praktische Ausführung der Synthesen der tertiären Alkohole betrifft, kann ich die allgemeinen Erfahrungen nur bestätigen: Ein Überschuß des Grignardschen Reagenzes befördert die Ausbeute, und die Ester reagieren leichter als die Ketone.

Die Friedel-Craftssche Reaktion verläuft immer sehr glatt. Sie ist aber insofern launisch, als es oft vorkommt, daß mehrere Alkyle in denselben Benzolkern eintreten, auch wenn man mit sehr wenig Aluminiumchlorid und in großer Benzolverdünnung arbeitet; immerhin verläuft die Reaktion unter diesen Bedingungen hauptsächlich unter Bildung des gewünschten Monoalkylbenzols. Nach Radziewanowski[1]) können aber die gebildeten Polyalkylbenzole bei der Einwirkung auf überschüssiges Benzol in Gegenwart kleiner Mengen Aluminiumchlorids wieder in Monoalkylbenzole übergeführt werden. Ich kann diese Beobachtung bestätigen. In der Tat handelt es sich hier um eine umkehrbare Reaktion[2]):

$$C_6H_4R_2 + C_6H_6 \rightleftarrows 2\,C_6H_5R$$
$$C_6H_3R_3 + 2\,C_6H_6 \rightleftarrows 3\,C_6H_5R.$$

Bei Innehaltung der Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes ist man so ziemlich imstande, die Reaktion in die gewünschte Richtung zu leiten: Viel Aluminiumchlorid und wenig Benzol befördert die Reaktion ←, während wenig Aluminiumchlorid und viel Benzol die Richtung → begünstigt.

---

[1]) Ber. 27, 3235.

[2]) Bödtker, Mündliche Mitteilung.

Elektrolytische Oxydation cyklischer Ammoniumbasen II;

von

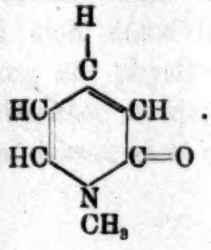
K. Neundlinger und M. Chur.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Wie vor einiger Zeit in den Berichten[1]) von O. Fischer und K. Neundlinger mitgeteilt wurde, war es gelungen, das N-Methylpyridiniumsulfat in alkalischer Lösung elektrolytisch zu oxydieren. Während die alte Methode große Schwierigkeiten bereitete, da sich bei den großen Mengen Ferricyankali viel Harz bildete und daher die Ausbeute an N-Methylpyridon sehr gering war, konnte auf dem elektrolytischen Wege die Ausbeute schon bei den ersten Versuchen auf 80% der Theorie gesteigert werden. Die Lösung sowie der Benzolauszug waren gelb bis braun gefärbt und völlig harzfrei. Durch eine große Reihe von Versuchen, die wir im Einverständnis mit Herrn Geheimrat O. Fischer ausführten, gelang es uns auch, die Schwierigkeiten, die auch bei diesem Verfahren auftraten, zu beheben und die Ausbeute auf 95% zu steigern. In folgendem soll nun die Darstellung des N-Methylpyridons durch elektrolytische Oxydation, sowie einiger Homologen, wie des N-Methylchinolons, -o- und p-toluchinolons, -naphtochinolons und -acridons behandelt werden.

I. Teil.

Elektrolytische Oxydation des N-Methylpyridiniumsulfats zum N-Methylpyridon,

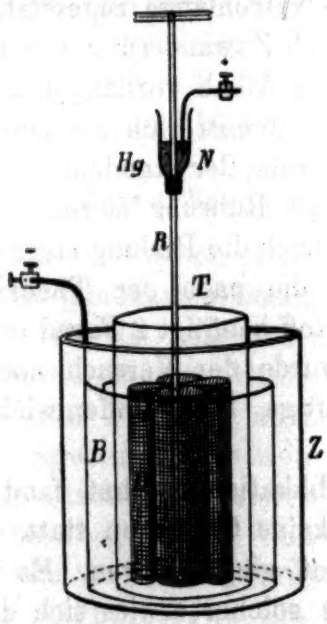


[1]) Ber. 46, 2544 (1913).

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Pyridin (Kahlbaum), das nach den Angaben von Decker und Kaufmann[1]) in das quaternäre Salz, das N-Methylpyridiniumsulfat, übergeführt wurde. Zu 50 g Pyridin ließen wir langsam 80 g Dimethylsulfat hinzutropfen und nach 2 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbade erkalten, worauf sich bei sehr trockenem Ausgangsmaterial eine krystallinisch erstarrende, äußerst hygroskopische Salzmasse bildete. Dieses meist aber flüssig bleibende nach einiger Zeit grünlich werdende Salz wurde noch mit Wasser verdünnt.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war so, daß das Pyridiniumsalz anodisch oxydiert wurde, und zwar wurde, um eine Reduktion zu vermeiden, die Anode durch ein Tondiaphragma getrennt. Als Elektrodenmaterial diente Eisen, als Kathode ein Eisenblech, als Anode eine Rührelektrode aus Eisendrahtnetz; im besonderen war die Anordnung folgendermaßen, wie sie auch aus der Zeichnung hervorgeht: Eine Tonzelle von 24 cm Höhe



R Rührelektrode
N Näpfchen, durch einen Gummistopfen auf dem Rührer befestigt, gefüllt mit Quecksilber
D Eisendrahtnetzelektrode
T Tonzelle
B Kathode aus Eisenblech
Z Elektrolysierzelle

und 9 cm Weite diente zur Aufnahme der zu oxydierenden Substanz. Als Anode diente ein Eisendrahtnetz, das, wie in der Figur angegeben, an einem Eisendraht befestigt war. Als

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 436 (1911).

Kontakt für den Strom diente ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen aus Glas, durch einen Gummistopfen an dem Eisendraht befestigt, in das durch einen Kupferdraht der positive Strom eintrat. Die Tonzelle stand in einer geräumigen runden Elektrolysierzelle und ein dickes Eisenblech von entsprechender Dimension diente als Anode. Ein Widerstand und ein Ampèremeter (0—10 Amp.) dienten zur Regulierung der Stromstärke. Die Rührelektrode wurde durch einen Elektromotor in schnelle Rotation gebracht.

Ausführung der Oxydation.

Zur Oxydation brachten wir die mit verdünnter Natronlauge (spez. Gew. = 1,17) versetzte Lösung des Salzes in die Tonzelle, setzten einige Gramm Ferricyankalium als Katalysator hinzu. Als Katholyt diente gewöhnliche verdünnte Natronlauge (spez. Gew. = 1,17). Hierauf wurde der Strom eingeschaltet, der Zeitpunkt notiert, auf eine bestimmte Stromstärke reguliert, und die Rührung in Gang gesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde der Anode konzentriertere Natronlauge zugesetzt, da ja bei der Elektrolyse die Anode durch Zuwanderung von H-Ionen sauer wird und ein Überschuß von Alkali vorhanden sein muß. Eine Eisendrahtnetzrührelektrode erwies sich als sehr zweckmäßig: 1. war damit eine Vergrößerung der Anodenoberfläche erreicht, 2. wurde durch die kräftige Rührung sowohl der Reaktionswiderstand verringert, wie auch die Bildung einer sauren Grenzschicht verhindert. War die nach der Theorie notwendige Strommenge (1 Mol Sauerstoff benötigt 2 Farad = 53,7 Ampèrestunden) verbraucht, so wurde der Versuch noch einige Zeit fortgesetzt, bis eine kräftige Sauerstoffentwicklung zu bemerken war.

Wie in der ersten Publikation erwähnt, fand bei Abwesenheit von Ferricyankalium keine Oxydation statt. Der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff ging verloren. Es war daher ein Katalysator nötig und als solcher erwies sich das Ferricyankalium als sehr brauchbar. Wie bekannt geht das Ferrocyankalium bei elektrolytischer Oxydation leicht und fast quantitativ in Ferricyankalium über. Der sich hierbei abspielende Vorgang ist:

$$2K_4Fe(CN)_6 + O + H_2O = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH,$$

und der glatte Verlauf dieser Oxydation ist wesentlich bedingt durch die komplexe Natur des Radikals $Fe(CN)_6'''$, welches keine merklichen Cyanionen abspaltet. Daher erwies sich das Ferricyankalium auch als ausgezeichneter Überträger des Sauerstoffs im Falle der Oxydation dieser Ammoniumbasen. Man kann sich den Vorgang so denken, daß das Ferricyankalium eine geringe Menge der Base oxydiert nach der Gleichung:

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O$$

und dabei in Ferro übergeht. Das Ferro wird dann anodisch mit großer Schnelligkeit in Ferri zurückverwandelt, das Ferricyankalium spielt also ganz die Rolle eines Katalysators. Es sind davon im Verhältnis der zu oxydierenden Substanz nur ganz geringe Mengen nötig und darin ist vor allem der große Vorteil dieser Methode der Oxydation zu finden. Es liegt hier also ein analoger Fall vor wie bei der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon in saurer Lösung mit Cerisulfat als Katalysator. Die Oxydation verläuft auch nur bei Gegenwart von Cerisulfat mit guter Ausbeute. Ein entsprechender Versuch mit Kobalticyankalium als Katalysator ergab ein negatives Resultat. Es fand eine starke anodische Sauerstoffentwicklung statt, aber keine Oxydation zu Pyridon.

Versuchsergebnisse.

Es wurde nun eine große Reihe von Oxydationsversuchen angestellt, um die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute zu finden. Es war daher zu untersuchen, wie der Vorgang von der Stromspannung, Stromstärke, Konzentration der Lauge und anderen Faktoren abhängig ist. Es zeigte sich gleich, daß die Spannung keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute ausübt. Die ersten Versuche wurden mit der gewöhnlichen Spannung von 28 Volt ausgeführt, spätere Versuche mit 14 und 8 Volt. Ebensowenig konnte durch Variation der Stromstärke ein Einfluß auf die Ausbeute konstatiert werden. Es wurden Versuche von 3 bis 10 Amp. angestellt; als zweckmäßig erwies sich eine Stromstärke von 5—8 Amp. Bei größerer Stromstärke fand eine starke Wärmeentwicklung in der Zelle statt, die zu vermeiden war, es wurde dann innen um die Tonzelle eine Kühlschlange

aus Glas gelegt, die von kaltem Wasser durchflossen wurde. Bei größeren Mengen Pyridin erwies es sich auch als nötig, die Netzelektrode zu vergrößern.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen gemacht und dabei die einzelnen Faktoren geändert. Sie ergaben alle gute Ausbeuten. Die Lösung war nach Beendigung der Oxydation vollständig klar, gelb bis bräunlich gefärbt und schied auf Zusatz von Kaliumcarbonat keine Harzmassen ab. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Versuchsreihe I.

	a ccm Lösung des Salzes enthaltend g Pyridin	Zusatz von: NaOH (sp. G. = 1,17) in ccm	Zusatz von: Ferricyankalium 1:5 in ccm	Zusatz von: konz. NaOH in ccm	Spannung in Volt	Stromstärke in Amp.	Zeitdauer in Stunden	Ausbeute in g: theoretisch	Ausbeute in g: praktisch
1.	60 ccm = 12 g	150	10	50	28	4	2½	16,5	13,0 g = 81,2%
2.	50 „ = 10 g	100	„	50+150	28	5	1½	13,8	10 g = 72,5 „
3.	60 „ = 12 g	150	„	150	28	6	2	16,5	12 g = 75 „
4.	50 „ = 10 g	150	„	50	14	6	2	13,8	12 g = 86,5 „
5.	100 „ = 20 g	100	„	150	28	8	3	27,5	23 g = 83,6 „
6.	150 „ = 30 g	100	„	150	14	8	3	41,5	34 g = 72 „
7.	50 „ = 10 g	100	„	250	28	10	1	13,8	10 g = 72,5 „
8.	150 „ = 30 g	100	„	100	14	10	3	41,5	beide Male
9.	150 „ = 30 g	100	„	150	14	10	3	41,5	sehr schlechte Ausbeute

Pyridin

Es erwies sich nach den Versuchen als nötig, der Anode von Zeit zu Zeit starke Natronlauge zuzusetzen, doch nur allmählich und in kleinen Portionen. So wurde erreicht, daß die Lösung sich nicht braun färbte, sich also die freie Base nicht abschied und so Verharzungen nicht eintraten.

Die beiden letzten Versuche 8 und 9 gaben nun ein ganz schlechtes Resultat, obwohl die Versuchsbedingungen nicht wesentlich geändert waren. Die Oxydation verläuft demnach doch nicht so glatt und nicht quantitativ, obwohl eine anodische Sauerstoffentwicklung nicht bemerkt werden konnte. Auch wurde oft beobachtet, daß nach Verbrauch der benötigten Strommenge die Entwicklung von Sauerstoff noch lange ausblieb. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der elektrolytische

Sauerstoff zu anderen Oxydationen verbraucht wird, daß z. B. das Methyl des Methylsulfats zu CO_2 oxydiert würde. So könnte man sich erklären, daß trotzdem eine Sauerstoffentwicklung nicht zu bemerken war, die Oxydation längere Zeit beansprucht, als die Theorie verlangt.

Weitere Versuche wurden nun so angestellt, daß der Versuch so lange fortgesetzt wurde, bis eine kräftige Sauerstoffentwicklung einsetzte und eine Probe auf Zusatz von Kaliumcarbonat sich nicht braun färbte. Dann war also alles oxydiert; ferner wurden noch von Zeit zu Zeit geringe Mengen festen gepulverten Ferricyankaliums zur Anodenflüssigkeit gegeben.

Die Ausbeute stieg nun auf 95% der Theorie. Ein Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge oder Barytwasser ergab dieselben guten Resultate. Die kleinen Verluste sind darauf zurückzuführen, daß das Pyridon wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser nicht vollständig mit Benzol extrahiert werden kann.

Versuchsreihe II.

	a ccm Lösung des Salzes enthaltend g Pyridin	Zusatz von: NaOH (sp. G. = 1,17) in ccm	Zusatz von: Ferricyankalium in g	Zusatz von: konz. NaOH in ccm	Spannung in Volt	Stromstärke in Amp.	Zeitdauer in Stunden	Ausbeute in g: theoretisch	Ausbeute in g: praktisch	
10.	100 ccm = 20 g Pyridin	100 ccm kalt gesätt. $Ba(OH)_2$	10	—	28	3	5	27,6	25	= ca. 95%
11.	100 „ = 20 g Pyridin	200 ccm KOH, 10 prozent.	„	200 ccm KOH	28	4	6	27,6	25	= ca. 95%
12.	100 „ = 20 g Pyridin und folgende	150 ccm NaOH	„	150 ccm NaOH	8	4	8	27,6	26	= ca. 95%

Weitere Versuche auch mit größeren Mengen Pyridin ergaben von nun ab, wenn die erwähnten Bedingungen eingehalten wurden, immer eine mittlere Ausbeute von 95%.

Was die Vorteile der elektrolytischen Methode vor der früheren anbelangt, so bestehen sie darin, daß die Arbeitsweise durch den Wegfall der großen Mengen Ferricyankali und Kali bedeutend angenehmer ist. Sie gestattet in verdünnter Lösung

zu arbeiten, eine Bildung von Harzen findet nicht im geringsten statt und das Pyridon ist daher im Zustand großer Reinheit zu erhalten. Durch eine längere Stromzufuhr gelingt es, auch die letzten Anteile der Base in Pyridon überzuführen.

Der so oxydierten Lösung, die bei den letzten Versuchen vollständig klar und hellgelb gefärbt war, wurde dann allmählich bis zur Sättigung Kaliumcarbonat zugegeben und dann wiederholt (ca. 6mal mit je 150 ccm) mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen des Benzolauszugs mit Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein fast farbloses, etwas grünlich gefärbtes Öl, das N-Methylpyridon. Dies wurde nach kurzem Trocknen mit gepulvertem Ätzkali fraktioniert. Es destillierte dann bei konstantem Siedepunkt von 250° als schwach gelb gefärbtes Öl. Nochmals im Vakuum bei 10 mm Druck und 121° oder 12,5 mm Druck und 126° fraktioniert, stellt das N-Methyl-α-pyridon ein farbloses, schwach grünstichiges Öl von nicht unangenehmem Geruch, aber bitterem, brennendem Geschmack dar, das an der Luft Wasser und anscheinend Kohlensäure anzieht; denn stets wurde nach einiger Zeit an der Oberfläche ein dünnes Häutchen wahrgenommen. Die Möglichkeit der Carbonatbildung wurde nachgewiesen durch direktes Einleiten von trockener Kohlensäure in ätherischer Lösung, doch konnte ein Carbonat infolge der stark wasseranziehenden Eigenschaft nicht analysiert werden. N-Methyl-α-Pyridon mischt sich mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform in jedem Verhältnis und färbt sich bei längerem Aufbewahren etwas gelblichgrün bis bräunlich.

0,3427 g gaben 0,8231 g CO_2 und 0,1961 g H_2O.

C_6H_7NO.	Ber.	C	66,1	H	6,4%
	Gef.	C	65,5	H	6,4 „ .

N-Methyl-α-pyridon verhält sich einerseits wie eine ziemlich starke Base, anderseits wie eine schwache Säure und bildet dementsprechend Salze, die aber zum Teil wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht analysierbar waren, wie das erwähnte Carbonat, ferner das Oxalat. Alle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Das aus alkoholischer Lösung in hellgelben Nadeln sich abscheidende, in der ersten Abhandlung schon erwähnte

Pikrat vom Schmp. 145° wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

0,1543 g gaben 22,3 ccm N_2 bei 17° und 745 mm.

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 16,56 Gef. N 16,67 %.

Chlorwasserstoffsaures N-Methyl-α-pyridon, $C_6H_7NO.HCl$.

Dargestellt aus N-Methylpyridon und alkoholischer Salzsäure. Weiße, mitunter nach einiger Zeit rosa werdende prismatische Nadeln, die mit Eisenchloridlösung eine Rotfärbung geben. Schmp. 166°.

0,1503 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1492 g AgCl.

Für die angegebene Formel: Ber. Cl 24,4 Gef. 24,5 %.

Aus einer konz. wäßrigen Lösung dieses Salzes mit einer konz. Platinchloridlösung nach längerem Stehen Abscheidung von orangegelben Nadeln des komplexen Salzes $(C_6H_7NO)_2PtCl_6$. Schmp. 141°.

Bromwasserstoffsaures N-Methyl-α-pyridon, $C_6H_7NO.HBr$.

Analog mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure weiße prismatische Nadeln, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 174°.

0,1357 g gaben 0,1346 g AgBr.

$C_6H_7NO.HBr$. Ber. Br 42,1 Gef. Br 42,2 %.

N-Methyl-α-pyridonpikrolonat.

Nach L. Knorr[1]) ist zur Charakterisierung von leicht löslichen Basen die in ihren Eigenschaften der Pikrinsäure ähnliche Pikrolonsäure 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon sehr geeignet. Dies war auch beim Pyridon der Fall. 2,5 g Pikrolonsäure wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 1 g Pyridon versetzt, etwas erwärmt. Beim Erkalten erhielt man braungelbe büschelige Nadeln, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 120°.

0,1502 g gaben 25 ccm N_2 bei 17° und 735 mm.

$C_6H_7NO.C_{10}H_8N_4O_8$. Ber. N 18,8 Gef. N 18,9 %.

[1]) Ber. 30, 913.

Styphninsaures N-Methyl-α-pyridon.

Aus heißer alkoholischer Lösung von 2,2 g Styphninsäure (Trinitroresorcin) und 1 g N-Methylpyridon schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln vom Schmp. 162° aus.

0,1288 g gaben 18 ccm N_2 bei 17° und 745 mm.

$C_6H_7NO \cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. Ber. N 15,8 Gef. 16,1%.

N-Methyl-α-pyridonhydrochinon.

Pyridon und Hydrochinon etwa zu gleichen Teilen in Alkohol gelöst, schieden bald sehr gut ausgebildete prismatische Krystalle vom Schmp. 118° ab.

0,1477 g gaben 0,3368 g CO_2 und 0,035 g H_2O.
0,1419 g gaben 11,2 ccm N_2 bei 16° und 739 mm.

$(C_6H_7NO)_2C_6H_4(OH)_2$.	Ber.	C	65,9	H	6,1	N 8,5%
	Gef.	C	66,1	H	5,6	N 9 „ .

Analog bildeten sich Additionsprodukte mit Resorcin und Brenzkatechin, jedoch nicht so leicht wie bei Hydrochinon, sondern erst nach längerer Kühlung.

Einwirkung von Brom auf N-Methylpyridon.

Behandelt man N-Methylpyridon in Eisessiglösung bei guter Kühlung mit Brom, so erhält man zwei Produkte. Zunächst scheidet sich ein orangegelbes, bromreicheres Produkt ab, das leicht in Aceton und Chloroform, in Alkohol jedoch nur unter Zersetzung löslich ist; in Äther ist es unlöslich. Aus Chloroform unter Petrolätherzusatz umkrystallisiert, zeigte es einen Schmp. von 142°, doch ist es sehr unbeständig. Beständig hingegen ist das zweite Produkt, das man erhält, wenn man die zurückbleibende Eisessiglösung langsam mit Wasser versetzt, worauf sich bald schöne weiße Nadeln abscheiden, während die Lösung nach längerem Stehen eine grüne Färbung annimmt. Die Nadeln lassen sich aus Äther, Chloroform und heißem Wasser umkrystallisieren (Schmp. 181°) und stellen ein Dibrom-N-methylpyridon dar von der Formel $C_6H_5Br_2NO$.

0,1577 g gaben 0,2233 g AgBr.

Für obige Formel: Ber. Br 59,9 Gef. Br 60,2%.

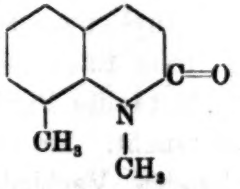
Analoge Verhältnisse scheinen mit Jod vorzuliegen, doch sind die Versuche hierüber, sowie Versuche über die Nitrierung des Pyridons noch nicht abgeschlossen.

II. Teil.

Nachdem die elektrolytische Methode bei der Darstellung des N-Methylpyridons so gute Resulsate ergeben hatte, versuchten wir sie auch auf homologe cyklische Ammoniumbasen anzuwenden. Wie in der ersten Publikation erwähnt, gelang die Darstellung des N-Methylchinolons ohne Mühe und mit guter Ausbeute. Es wurden nun noch nach dieser Methode dargestellt das N-Methyl-o-toluchinolon, -p-toluchinolon, -naphtochinolon und -akridon.

Zuerst wurden wieder die Aminbasen (o- und p-Toluchinolin ....) in die quaternären methylschwefelsauren Salze übergeführt, indem wir die berechnete Menge Methylsulfat zufließen ließen, und dann noch auf dem Wasserbad erwärmten. Beim Erkalten bildeten sich gelbe Krystallmassen des Salzes, die sich leicht in Wasser mit gelber bis bräunlicher Farbe lösten.

N-Methyl-o-toluchinolon,



Zwecks Oxydation wurde die Lösung des Salzes (= 20 g Toluchinolin) mit Natronlauge versetzt, es bildete sich dann eine dicke weiße Fällung der freien Base des N-Methyl-o-toluchinoliniumhydroxyds. Die Suspension wurde direkt mit Ferricyankalium versetzt und elektrolytisch oxydiert. Mit der Zeit klärte sich die Lösung. Die Fällung, die vorher als dicker Brei die Tonzelle einnahm, ballte sich zusammen und nahm eine gelbliche Farbe an. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Lösung mit Benzol extrahiert. Das gelang aber nur sehr schlecht, es bildete sich eine dicke Masse von Öl, Benzol und Wasser und die Ausbeute war gering. Nach

Abdampfen des Benzols hinterblieb ein rotes Öl. Beim Fraktionieren ging dann bei ca. 330° das Toluchinolon über, das bald zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrte. Schmp. 100°.

Bei einem zweiten Versuch, der in derselben Weise ausgeführt wurde, wurde die Oxydation nach etwas längere Zeit fortgesetzt, bis die Fällung sich rein hellgelb gefärbt hatte. Die gelbe Masse ging vollständig mit gelber Farbe in Äther über, eine ganz geringe Menge der unveränderten Base blieb als weißer Rückstand in der Anodenflüssigkeit zurück. Nach Abdestillieren hinterblieb das o-Toluchinolon als schwach gelbe feste Masse. Ausbeute 21 g (theor. 24,2 g) = 90%. Da das N-Methyl-o-toluchinolon in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist, konnte es daraus nicht gut umkrystallisiert werden. Es wurde aus heißem Petroläther, worin es in einem großen Volumen löslich ist, in fast farblosen, schwach gelblichen Kristallblättchen vom Schmp. 100° erhalten.

1. 0,115 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 8,4 ccm N_2 bei 18° und 760 mm.

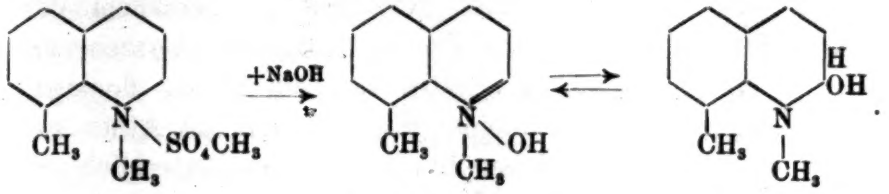
2. 0,1395 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0,3891 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

$C_{11}H_{11}NO$.	Ber.	N 8,1	C 76,26	H 6,40 %
	Gef.	N 8,4	C 75,91	H 6,43 „ .

Da die Fällung des methylschwefelsauren o-Toluchinolins mit Natronlauge, also die freie Base, sich merkwürdigerweise beständig zeigte — sie änderte die Farbe nicht —, so wurde auch diese Substanz untersucht. Sie macht eine Ausnahme gegenüber den entsprechenden Verbindungen beim p-Toluchinolin, Chinolin, Naphtochinolin.... Bei letzteren bekommt man mit NaOH auch Fällungen, die aber allmählich verharzen und nicht krystallisiert erhalten werden können. Zwecks Untersuchung wurde die Lösung des Salzes (= 10 g Toluchinolin) mit NaOH versetzt und der weiße Brei sofort abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die weiße Masse wurde dann auf dem Tonteller getrocknet. Sie löste sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, beim Erwärmen der Lösungen bildete sich ein roter Farbstoff. Es gelang, die Base aus siedendem Benzol bei Vermeidung des Tageslichtes in farblosen weißen Nadeln zu erhalten, die sich am Licht etwas violett färben. Schmp.

147°. Zum Unterschied von N-Methyl-o-toluchinolon löst sich die Base nicht in Äther.

Was die Konstitution der Base anbelangt, so kann sie folgendermaßen ausgedrückt werden:

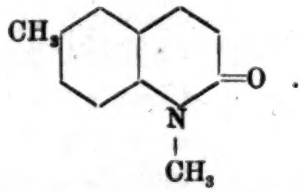


Durch Zusatz von NaOH bildet sich zuerst die freie Base des N-Melhyltoluchinoliniumhydroxyds und diese geht dann in die Carbinolform über. Daß dies der Fall ist, konnte selbst beobachtet werden. Setzt man noch Phenolphtalein als Indikator hinzu, so bekommt man auf Zusatz von NaOH eine starke Rotfärbung, die aber nach einiger Zeit (15 Minuten) vollständig verschwindet. Mit sehr verdünnter NaOH bekommt man gar keine Rotfärbung. In Lösung ist ein Gleichgewicht vorhanden zwischen der Base und der Carbinolform, denn die aus Benzol umkrystallisierte Base reagiert in Alkohol gelöst deutlich alkalisch durch Rötung von Phenolphtalein. Was die Analyse anbelangt, so ergab sie keine zufriedenstellenden Werte, sie stimmen besser auf ein Anhydrid, das ja auch möglich wäre.

0,1155 g gaben 0,335 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Ber. f. d. Base $C_{11}H_{13}O$:		Ber. f. d. Anhydrid $C_{22}H_{24}N_2O$:	Gef.:
C	75,38	79,59	79,1 %
H	7,48	7,28	8,0 „

N-Methyl-p-toluchinolon,



Die Lösung des Salzes mit NaOH versetzt, gab zuerst eine rotbraune Färbung, die allmählich in eine gelbe Fällung überging, die nicht beständig war, durchs Filter ging, mit der Zeit ölig wurde und sich mit Äther extrahieren ließ. Die Lösung des Salzes (= 10 g Toluchinolin) wurde wieder mit

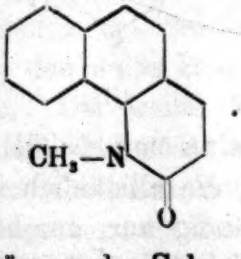
NaOH und Ferricyankalium versetzt und der Oxydation unterworfen. Die Oxydation verlief nicht so glatt, es wurde eine Sauerstoffentwicklung und ein Schäumen an der Anode bemerkt, was seinen Grund darin haben mag, daß die Base die Maschen des Eisendrahtnetzes verschmiert. Nachdem der Versuch längere Zeit über die Theorie fortgesetzt worden war, wurde er unterbrochen. Es hatte sich ein gelber flockiger Niederschlag von p-Toluchinolon gebildet, der mit Äther extrahiert wurde. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rötliches Öl, das zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Abpressen auf dem Tonteller bekam man das N-Methyl-p-toluchinolon als helle pulverige Masse, die durch geringe Mengen anhaftenden Harzes sich rötlich färbte. Ausbeute 9 g (theoretisch 12 g).

Ein zweiter Versuch mit der doppelten Menge wurde in derselben Weise ausgeführt. Da sich ebenfalls ein starkes Schäumen bemerkbar machte, wurde zur Anode etwas Benzol zugesetzt. Das Schäumen hörte sofort auf, eine Gasentwicklung konnte nicht bemerkt werden. Die gelbe Suspension des p-Toluchinolons wurde mit Benzol extrahiert. Nach Abdampfen des Benzols hinterblieb eine gelbe feste Masse, die mit etwas rotem Öl verunreinigt war. Durch Abpressen auf dem Tonteller wurde sie davon befreit. Ausbeute 18 g. Die elektrolytische Methode bewährte sich im Falle des N-Methyl-p-toluchinolons nicht gut. Aus Petroläther umkrystallisiert, wurde es in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 90° erhalten.

0,153 g gaben 11 ccm N_2 bei 17° und 740 ccm.

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. N 8,1 Gef. N 8,2%.

N-Methylnaphtochinolon,



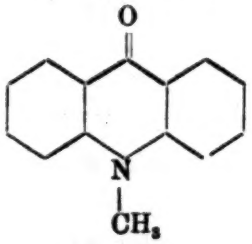
Eine Probe der Lösung des Salzes gab mit NaOH sofort eine gelbe Fällung, die bald zu einer zitronengelben Harz-

masse zusammenschrumpfte. Die Oxydation wurde in diesem Falle so ausgeführt, daß die Lösung des Salzes allmählich zur Anodenflüssigkeit, die aus Natronlauge und etwas Ferricyankalium bestand, gegeben wurde; und um ein Schäumen zu verhindern, wurde sie noch mit etwas Benzol überschichtet. Während der Versuchsdauer, die das $1^1/_2$fache der theoretischen betrug, wurde eine ganz geringe Sauerstoffentwicklung beobachtet. Nach Unterbrechung hatte sich ein dicker orangegelber Niederschlag gebildet, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet wurde. Das N-Methylnaphtochinolon bildete so ein hellgelbes Pulver. Ausbeute 23 g (theor. 23 g). Aus Alkohol krystallisierte es in prächtig schillernden, schwach bräunlichen Nadeln. Aus Petroläther konnte es in schwach gelben, stark glänzenden langen Nadeln erhalten werden. Schmp. 178°.

0,122 g gaben 7,3 ccm N_2 bei 17° und 730 mm.

$C_{14}H_{11}NO$. Ber. N 6,7 Gef. 6,76 %.

N-Methylakridon,



Die Oxydation wurde wieder so ausgeführt, daß die Lösung des Salzes zur Anodenflüssigkeit gegeben wurde. An Stelle der Rührelektrode wurde ein rundes Eisenblech als Anode benutzt und die Anodenflüssigkeit durch einen Rührer aus Glas in Bewegung erhalten. Die Oxydation verlief auf Zusatz von etwas Benzol ziemlich gut. Das N-Methylakridon schied sich wieder als gelber flockiger Niederschlag ab und wurde wie sonst weiter behandelt. Aus Alkohol krystallisierte es in stark glänzenden zitronengelben Nadeln vom Schmp. 203°. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt, in Aufsicht zeigt sie prächtig himmelblaue Fluoreszenz.

0,1062 g gaben 6,5 ccm N_2 bei 17° und 736 mm.

$C_{14}H_{11}NO$. Ber. N 6,7 Gef. 6,9 %.

Was nun die Anwendung der elektrolytischen Methode der Oxydation auf die Darstellung der letzt beschriebenen 4 Stoffe anbelangt, so muß gesagt werden, daß in den letzten Fällen die elektrolytische Methode keine großen Vorteile mehr bietet, daß sie die alte Methode wohl nicht verdrängen wird. Denn bei den höheren cyklischen Ammoniumbasen gibt die ältere Methode auch sehr gute Ausbeuten und die Schwierigkeiten sind nicht so groß, da bei dem hohen Molekulargewicht dieser Körper geringere Mengen Ferricyankalium nötig sind. Der elektrolytischen Methode hingegen setzen sich größere Schwierigkeiten entgegen, da die zum Teil festen, zum Teil harzigen Basen die Elektrode verschmieren und so eine schlechte Stromausbeute verursachen. Die Oxydation kann wohl quantitativ zu Ende geführt werden, die Dauer der Oxydation und damit die zugeführte Strommenge aber muß bedeutend über die berechnete vergrößert werden. Unbestritten aber ist der Vorteil bei der Darstellung des ersten Gliedes, des N-Methylpyridons.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

126. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXVII. Abhandlung.[1])

Hydrazid und Azid der m-Nitro- und der p-Brom-hippursäure.

Als erstes Säurehydrazid wurde das Hippurhydrazid, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$ [2]), erhalten und als erstes Säureazid, dessen Verseifung zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure geführt hat, das Hippurazid, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3$.[3]) Im Anschluß an diese schon länger zurückliegenden Arbeiten habe ich neuerdings die Umwandlung des Hippurazids in Hippenylisocyanat, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO$, beim Erhitzen für sich oder in indifferenten Medien sowie das interessante Verhalten dieses Azids beim Kochen mit Wasser nochmals eingehend untersucht.[4])

Auf meine Veranlassung hat Herr **Hallaway** bereits vor längerer Zeit auch das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure dargestellt; **Hallaway** hat damals, Sommer 1899, auch zuerst gezeigt, daß Säureazide sich in gleicher Weise, wie Säurechloride nach **Schotten-Baumann**, mit Aminosäuren in alkalischer Lösung kondensieren lassen, eine Reaktion, durch deren wiederholte und namentlich insofern modifizierte Anwendung, daß bei Aminosäureestern der Prozeß leicht auch ohne Alkali in indifferentem Medium unter Abspaltung von

---

[1]) I—XXVI. Abhandlung, dies. Journ. [2] **50—65** (1894—1902).

[2]) Ber. **23**, 3030 (1890); dies. Journ. [2] **52**, 243 (1895).

[3]) Ebenda; Ber. **24**, 3343 (1891); dies. Journ. [2] **52**, 252 (1895).

[4]) Dies. Journ. [2] **87**, 513 (1913).

Stickstoffwasserstoff sich vollzieht, ich später im Verein mit meinen Schülern längere Ketten gleicher und verschiedener Aminosäuren aufbauen konnte.[1]) Neuerdings hat Herr Heil im hiesigen Institut auch das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure dargestellt und vor allem das Verhalten des aus dem Azid beim Erhitzen entstehenden Isocyanats näher untersucht. Über die wichtigsten Ergebnisse dieser beiden Arbeiten wird im folgenden berichtet.

I. Das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure.

[Nach Versuchen von **Robert Railton Hallaway.**[2])]

m-Nitrohippurhydrazid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$, entsteht leicht und in vorzüglicher Ausbeute durch Kochen von m-Nitrohippursäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und krystallisiert aus heißem Wasser mit einem Molekül Krystallwasser. In verdünnten Alkalien ist das Hydrazid schon in der Kälte auffallend leicht löslich. Zur Charakterisierung wurden einige Kondensationsprodukte mit Aldehyden (Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimtaldehyd) und Ketonen (Aceton und Benzophenon) dargestellt.

Die Benzophenonverbindung, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:C(C_6H_5)_2$, entsteht nur schwer durch Erhitzen des Hydrazids mit Benzophenon unter Zusatz von Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 120° neben symm. sek. m-Nitrohippurhydrazid, welch letzteres dabei aus dem prim. Hydrazid durch Hydrazinabspaltung hervorgeht; bei höherer Temperatur, 180°, und direktem Erhitzen der Komponenten im offenen Rohr tritt das abgespaltene Hydrazin mit Benzophenon zu Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin), $(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2$[3]), zusammen.

Läßt man auf die alkoholische Lösung des m-Nitrohippurhydrazids nach der allgemeinen Reaktion primärer Säure-

---

[1]) Ber. 35, 3226 (1902); dies. Journ. [2] 70, 57, 137 (1904).

[2]) Robert Railton Hallaway, „Über das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure". Inaugural-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

[3]) Curtius u. Rauterberg, dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

hydrazide[1]) Jod einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und jodwasserstoffsaurem Hydrazin symm. sek. m-Nitrohippurhydrazid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2$; dieses wird bequem auch durch Erhitzen des prim. Hydrazids unter vermindertem Druck auf 180° unter Austritt von Hydrazin erhalten.[2])

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich aus dem Hydrazid leicht das gelbe, krystallinische m-Nitrohippurazid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.N_3$. Dieses löst sich in verdünnten Alkalien mit tiefroter Farbe, die beim Stehen wieder verschwindet; die alkalische Lösung des Hippurazids selbst ist farblos, zeigt aber eine prächtige blaue Fluoreszenz, welche ebenfalls nach kurzer Zeit verschwindet.[3])

Durch Kochen von m-Nitrohippurazid mit Äthyl-, Methyl- und Benzylalkohol wurden die drei entsprechenden m-Nitrohippenylurethane dargestellt:

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . NH . CO_2C_2H_5$
m-Nitrohippenyläthylurethan, Schmp. 170°;

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . NH . CO_2CH_3$
m-Nitrohippenylmethylurethan, Schmp. 181,5°;

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . NH . CO_2CH_2 . C_6H_5$
m-Nitrohippenylbenzylurethan, Schmp. 172,5°.

Die Schmelzpunkte der drei Körper sind, wenn auch nicht sehr beträchtlich, verschieden, während die drei entsprechenden aus dem Hippurazid erhaltenen Urethane (Hippenylmethylurethan, Hippenyläthylurethan und Hippenylbenzylurethan) überraschenderweise alle denselben Schmelzpunkt 162° besitzen.[4])

Mit Wasser gekocht, gibt das Azid symm. Di-m-nitrohippenylharnstoff, $(NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH)_2CO$; daneben entsteht in sehr geringer Menge noch eine zweite, nicht näher untersuchte Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt.[5])

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird m-Nitrohippenyläthylurethan völlig zu m-Nitrobenzoesäure, Ammoniak, Form-

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 281 (1894).
[2]) Vgl. ebenda.
[3]) Dies. Journ. [2] 52, 254 (1895).
[4]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 266—267 (1895).
[5]) Vgl. dazu Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528—541 (1913).

aldehyd, Kohlensäure und Äthylalkohol hydrolysiert im Sinne der Gleichung:

$$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5 + 3H_2O = NO_2.C_6H_4.CO_2H + 2NH_3 + HCHO + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Mit verdünnterer Säure wird das Urethan nur teilweise, aber in gleicher Richtung gespalten; Zwischenprodukte, wie m-Nitrobenzoyldiaminomethan, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH_2$, Diaminomethan, $NH_2.CH_2.NH_2$, selbst oder Imidomethan, $CH_2:NH$, lassen sich dabei nicht fassen.

Eine ätherische oder benzolische Lösung von m-Nitrohippurazid gibt mit Anilin beim Stehen in der Kälte m-Nitrohippuranilid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$; dieses entsteht auch bei direktem Erhitzen des Azids mit überschüssigem Anilin ohne Lösungsmittel, während z. B. Benzazid[1]) unter diesen Bedingungen kein Anilid, sondern Diphenylharnstoff unter Stickstoffentwicklung und Umlagerung liefert. Der entsprechende m-Nitrohippenylphenylharnstoff wird dagegen erhalten, wenn man eine benzolische Lösung des m-Nitrohippurazids mit Anilin erwärmt:

$$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.N_3 + NH_2.C_6H_5 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5 + N_2.$$

Bei Einwirkung von p-Toluidin auf m-Nitrohippurazid entstehen analog, je nach den Versuchsbedingungen, entweder m-Nitrohippur-p-toluidid,

$$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3,$$

oder m-Nitrohippenyl-p-tolylharnstoff,

$$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Mit gewöhnlichem Harnstoff tritt m-Nitrohippurazid gleich anderen Säureaziden[2]) nicht in Reaktion, mit Glykokoll dagegen erfolgt beim Schütteln in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natronlauge leicht Kondensation zu der seither noch nicht beschriebenen m-Nitrohippurylaminoessigsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$.

In gleicher Weise entsteht unter Anwendung von Benzazid, $C_6H_5.CO.N_3$, Hippursäure, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 217 (1895).

[2]) Vgl. Curtius u. Lenhard, dies. Journ. [2] 70, 230, 232 (1904).

Experimentelles.

m-Nitrohippursäureäthylester,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

m-Nitrohippursäure wurde nach der Methode von Conrad[1]) dargestellt und durch vierstündiges Kochen mit der dreifachen Gewichtsmenge 4prozent. absolut alkoholischer Salzsäure in den Äthylester übergeführt. Dieser wurde aus verdünntem Alkohol oder besser aus Äther umkrystallisiert. Beim Destillieren auch unter vermindertem Druck erfolgt teilweise Zersetzung. Schmp. 75°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Ausbeute 66% der Theorie.

0,1566 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,1599 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5N_2$ (252):		Gefunden:
C	52,38	52,16 %
H	4,76	4,85 „
N	11,11	11,15 „ .

Der gleiche Ester wurde inzwischen von Klages und Haack[2]) durch Verseifung von m-Nitrohippursäurenitril mittels alkoholischer Salzsäure und von Franzen[3]) durch Kochen von salzsaurem Glycinester mit m-Nitrobenzoylchlorid in Benzollösung dargestellt.

m-Nitrohippurhydrazid,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$.

13 g Hydrazinhydrat wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich eine Lösung von 36 g m-Nitrohippursäureäthylester in 64 g absolutem Alkohol zutropfen gelassen. Alsdann wurde noch eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse. Diese wurde nach 12stündigem Stehen abgesaugt und zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Einengen und Kochen mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid erhalten. Ausbeute 85%. Zur

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 254 (1877).
[2]) Ber. 36, 1647 (1903). [3]) Ber. 42, 2466 (1909).

Analyse wurde die Substanz mehrere Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bis ihre Lösung in heißem Wasser ganz klar war.

0,1376 g gaben 0,2124 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
0,1028 g gaben 20,1 ccm N bei 20° und 756 mm.
0,3253 g verloren bei 110° 0,0238 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_4 + H_2O$ (256):		Gefunden:
C	42,18	42,10 %
H	4,68	3,66 „
N	21,88	22,25 „
H_2O	7,03	7,31 „ .

m-Nitrohippurhydrazid krystallisiert aus heißem Wasser mit einem Molekül Krystallwasser in farblosen, langen Nadeln. Es ist ziemlich löslich in kochendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Äther und Benzol, spielend löslich in Eisessig und Aceton. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 159°. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird Hydrazin abgespalten. Die Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte langsam, sofort beim Erwärmen.

Benzal-m-nitrohippurhydrazid,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung des Hydrazids in heißem Wasser mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag ab und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 189,5°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und in Wasser.

0,1587 g gaben 25,0 ccm N bei 24° und 743 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_4$ (326):		Gefunden:
N	17,18	17,26 % .

o-Oxybenzal-m-nitrohippurhydrazid,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_4.OH$.

Wird gleich der vorigen Verbindung durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd als gelblichweißer, körniger Niederschlag erhalten und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln von gelblichweißer Farbe, die bei 244° schmelzen.

0,0883 g gaben 12,8 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5N_4$ (342):		Gefunden:
N	16,37	16,68 %.

Cinnamal-m-nitrohippurhydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Entsteht analog als gelber, körniger Niederschlag bei kräftigem Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit Zimtaldehyd und wird beim Umlösen aus heißem Alkohol in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten vom Schmp. 233°.

0,1374 g gaben 18,8 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_4$ (352):		Gefunden:
N	15,91	16,04 %.

Aceton-m-nitrohippurhydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

In wäßriger Lösung tritt das Hydrazid mit Aceton nicht in Reaktion. Das Hydrazid wurde darum direkt in viel heißem Aceton gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer weißen Krystallmasse der Acetonverbindung. Schmp. 192°.

0,1070 g gaben 0,2030 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.
0,0990 g gaben 17,6 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278):		Gefunden:
C	51,80	51,73 %
H	5,03	4,89 „
N	20,14	20,41 „ .

Sehr schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol und Aceton. Beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol spaltet sich die Verbindung in ihre Komponenten.

Benzophenon-m-nitrohippurhydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:C(C_6H_5)_2$.

Entsteht noch schwerer als die Acetonverbindung.

3 g Hydrazid, 2,1 g Benzophenon und 3 ccm absoluter Alkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen war kein Druck vorhanden. Der Inhalt des Rohres bestand zum geringen Teile aus einem festen

Körper von gelblichweißer Farbe, zum größeren Teil aus einer zähen Flüssigkeit. Letztere löste sich in Alkohol, der feste Körper war in Alhohol unlöslich. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 129° erhalten wurde. Die Substanz war sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und unlöslich in Wasser und erwies sich durch die Analyse als Benzophenon-m-nitrohippurhydrazid.

0,0558 g gaben 7,1 ccm N bei 26° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4N_4$ (402):	Gefunden:
N 13,93	14,08 %.

Der in Alkohol unlösliche, feste, gelblichweiße Körper wurde aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des im folgenden näher beschriebenen symm. sek. m-Nitrohippurhydrazids.

0,0547 g gaben 9,0 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_8N_6$ (444):	Gefunden:
N 18,92	18,85 %.

Bei direktem Erhitzen von m-Nitrohippurhydrazid mit Benzophenon auf höhere Temperatur entsteht Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin), $(C_6H_5)_2C{:}N.N{:}C(C_6H_5)_2$.

6 g Hydrazid wurden mit 4,2 g Benzophenon im offenen Reagensrohre 2 Stunden lang auf 180° im Ölbad erhitzt, wobei allmählich eine weiße Substanz sich abschied, die von einer Ölschicht überdeckt war. Beim Erkalten wurde das Öl fest; das Reagensglas wurde nunmehr zerbrochen, der Inhalt pulverisiert und mit Alkohol ausgezogen, in welch letzterem sich das erstarrte Öl löste, der weiße Körper aber ungelöst blieb. Die beim Einengen des Filtrats zunächst erhaltenen braunen Krystalle wurden mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht; aus der gelblich gefärbten Lösung schieden sich beim Verdünnen schwach gelbe Krystalle aus, die bei 162° schmolzen und sich auch durch die übrigen Eigenschaften — Zerfall in Benzophenon und Hydrazinsalz beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure — sowie durch die Analyse als identisch erwiesen mit dem zuerst von Curtius und Rauterberg[1]) auf anderem Wege dargestellten Diphenylketazin.

0,0837 g gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,1200 g gaben 8,1 ccm N bei 15° und 764 mm.

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$ (360):		Gefunden:
C	86,66	86,67 %
H	5,55	5,77 „
N	7,77	7,95 „ .

Symm. sek. m-Nitrohippurhydrazid,

$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2$.

I. 3 g Hydrazid wurden auf dem Wasserbade in 50 ccm 60prozent. Alkohol gelöst und allmählich 0,6 g Jod in alkoholischer Lösung zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat Entfärbung und lebhafte Gasentwicklung ein. Dann schieden sich allmählich kleine, weiße Blättchen ab, die nach anderthalbstündigem Kochen die ganze Flüssigkeit erfüllten. Durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig wurden feine Blättchen erhalten, die keinen Schmelzpunkt haben, sondern bei 240° sich braun färben und bei 270° verkohlen. Die Ausbeute betrug 1 g oder ungefähr 38% der Theorie.

0,1041 g gaben 0,1848 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.
0,1038 g gaben 17 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_8N_6$ (444):		Gefunden:
C	48,65	48,41 %
H	3,60	3,65 „
N	18,92	18,68 „ .

Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen nur langsam reduziert. Die Verbindung hat schwach saure Eigenschaften; sie löst sich in Natronlauge langsam auf und wird aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder gefällt.

II. 2 g prim. Hydrazid wurden in einem Schwertkolben bei einem Druck von 15 mm auf 175—180° erhitzt. In dem Kolbenansatz fand sich eine kleine Menge konzentrierter Schwefelsäure; beim Erhitzen setzte sich am Rande derselben ein weißer, fester Körper ab. Dieser wurde durch die Umwandlung in gelbes Benzaldazin als Hydrazinsulfat erkannt. Der Rückstand in dem Kolben erwies sich als sek. Hydrazid.

m-Nitrohippurazid,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.N_3$.

5 g Hydrazid wurden in 30 ccm kochendem Wasser gelöst, von Spuren Dihydrazid abfiltriert und das Filtrat rasch abgekühlt, wobei das Hydrazid als sehr feiner Niederschlag wieder ausfiel. Letzterer wurde durch Zusatz von Natronlauge unter kräftigem Schütteln in Lösung gebracht, von etwas ungelöster Substanz von neuem durch Asbest filtriert, das alkalische Filtrat mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,5 g Natriumnitrit versetzt und in einer Kältemischung gut gekühlt. Beim Eingießen der Flüssigkeit in eiskalte verdünnte Essigsäure (45 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser) fiel das Azid als gelber Niederschlag aus. Dieser wurde nach dreiviertelstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 2,0—2,4 g, entsprechend 41—49% der Theorie.

0,0850 g gaben 20 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_4N_5$ (249):		Gefunden:
N	28,11	26,34%.

m-Nitrohippurazid bildet ein feines, lockeres Pulver von gelber Farbe, das zum Nießen reizt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, etwas leichter in Äther. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit blutroter Farbe, die allmählich verschwindet. Im Schmelzpunktröhrchen erwärmt, zersetzt es sich plötzlich bei 74°; rasch erhitzt, verpufft es schwach. Das Azid ist sehr unbeständig, frisch dargestellt ist es in Äther völlig löslich, aber schon nach 2—3 Tagen löst es sich nur noch teilweise, und in 2—3 Wochen wird es ganz unlöslich und verpufft beim Erhitzen nicht mehr. Tageslicht befördert die Zersetzung; nach einiger Zeit verschwindet die gelbe Farbe.

m-Nitrohippenylcarbaminsäureäthylester,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

4,3 g Azid wurden mit überschüssigem, absolutem Alkohol, der durch Destillation über Kalk entwässert war, eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Aufhören

der lebhaften Stickstoffentwicklung gekocht, die Lösung heiß filtriert und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Einengen und Erkalten fiel das Urethan als schwammige Masse aus. Aus verdünntem Alkohol wurden kleine, weiße Blättchen erhalten, die bei 170° schmolzen. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem; unlöslich in Benzol und Wasser.

0,1094 g gaben 0,1974 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.
0,1690 g gaben 23,6 ccm N bei 24° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N_3$ (267):		Gefunden:
C	49,43	49,21 %
H	4,87	5,03 „
N	15,73	15,66 „ .

Durch Kochen mit Säuren wird das Urethan in m-Nitrobenzoesäure, Ammoniak, Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol gespalten. Wie eine Reihe von Versuchen mit alkoholischer Salzsäure verschiedener Stärke ergab, verläuft die Zersetzung des Urethans bei gleicher Kochdauer um so schneller, je stärker die angewandte Säure ist; aber auch bei Anwendung der schwächsten Säure erhält man außer obigen Spaltungsprodukten nur unverändertes Urethan.

m-Nitrohippenylcarbaminsäuremethylester,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2CH_3$.

Wurde analog obigem Äthylester durch einstündiges Kochen von 2 g Azid mit 30 ccm entwässertem Methylalkohol dargestellt und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße Blätter vom Schmp. 181,5°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Ausbeute 1,1 g, entsprechend 54 %.

0,1415 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N_3$ (253):		Gefunden:
N	16,60	16,92 % .

m-Nitrohippenylcarbaminsäurebenzylester,
$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2CH_2.C_6H_5$.

Scheidet sich aus einer Lösung von 3,8 g Azid in 25 g reinem Benzylalkohol nach einstündigem Kochen beim Erkalten

als weiße Masse aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, schneeweißen Nadeln, die bei 172,5° schmelzen. Ausbeute 2,5 g oder 50%.

0,1178 g gaben 0,2580 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1089 g gaben 11,8 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5N_3$ (329):		Gefunden:
C	58,36	58,57 %
H	4,56	4,72 „
N	12,76	12,59 „ .

m-Nitrohippenylcarbaminsäurebenzylester gleicht in seinen Lösungsverhältnissen den beiden oben beschriebenen Urethanen, ist aber in den verschiedenen Solventien etwas schwerer löslich.

Symm. Di-m-nitrohippenylharnstoff, $(NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH)_2CO$.

5,3 g Azid wurden mit 100 ccm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht. Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure schied sich ein gelblichweißer Niederschlag aus. Die Substanz wurde abfiltriert und eine Viertelstunde mit 50 ccm Wasser ausgekocht. Der wäßrige Auszug wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt und, wie nachher angegeben, verarbeitet.

Die unlösliche Substanz wurde aus heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der so rein weiß erhaltene Körper schmolz bei 237° und zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung des symm. Di-m-nitrohippenylharnstoffs.

0,0934 g gaben 0,1687 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.
0,0962 g gaben 16,4 ccm N bei 14° und 761 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_7N_5$ (416):		Gefunden:
C	49,03	49,25 %
H	3,84	3,92 „
N	20,19	20,09 „ .

Di-m-nitrohippenylharnstoff ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Die Mutterlaugen von der Harnstoffdarstellung wurden auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich zunächst noch etwas Harnstoff vom Schmp. 237° ausschied. Beim Erkalten des Filtrats aber krystallisierte eine davon verschiedene weiße

Substanz vom Schmp. 212—213° aus; diese konnte wegen der erhaltenen geringen Menge nicht näher untersucht werden.

m-Nitrohippuranilid,

$NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

1,5 g Azid wurden in 500 ccm trockenem, kaltem Benzol gelöst und 1 g Anilin hinzugefügt. Eine Gasentwicklung fand nicht statt. Schon nach einer Stunde begann ein gelblichweißer Niederschlag sich auszuscheiden. Nach eintägigem Stehen war die Reaktion beendet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in absolut alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1148 g gaben 0,2537 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
0,0906 g gaben 11,3 ccm N bei 17° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N_3$ (299):		Gefunden:
C	60,20	60,26 %
H	4,34	4,45 „
N	14,04	14,38 „ .

m-Nitrohippuranilid ist rein weiß und schmilzt bei 233° bis 234°. Es ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol.

Die gleiche Substanz entsteht aus dem Azid auch durch direktes Erhitzen mit überschüssigem Anilin.

2 g Azid wurden mit 5 g Anilin versetzt, wobei das Azid unter starker Erwärmung sich auflöste. Die Flüssigkeit wurde bis zum ruhigen Sieden erhitzt; es trat nur geringe Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Äther, dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser gewaschen, in heißer alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 233—234°.

Zum Vergleich wurde das Anilid endlich aus Anilin und m-Nitrohippursäure dargestellt.

2 g Säure wurden mit 10 g Anilin eine halbe Stunde lang gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther behandelt, der ungelöst bleibende braune Körper in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz zeigte den gleichen Schmp. 233—234° und alle Eigenschaften des aus dem Azid dargestellten Anilids.

m-Nitrohippenylphenylharnstoff, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Eine Lösung von 1,2 g Azid in 300 ccm trockenem Benzol wurde mit 0,5 g Anilin versetzt und eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Unter sehr lebhafter Stickstoffentwicklung fiel rasch ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in Aceton und Alkohol schwer, in Eisessig etwas leichter löslich und schmilzt bei 213,5°.

0,1046 g gaben 0,2195 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,1038 g gaben 16,3 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4N_4$ (314):		Gefunden:
C	57,32	57,22 %
H	4,45	4,46 „
N	17,83	17,90 „ .

m-Nitrohippur-p-toluidid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Wurde analog dem Anilid durch eintägiges Stehen des Azids mit p-Toluidin in Benzollösung bei Zimmertemperatur dargestellt und unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 206°.

0,1075 g gaben 12,2 ccm N bei 12° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$ (313):		Gefunden:
N	13,41	13,30 % .

Die Verbindung war völlig identisch mit einem durch Erhitzen von m-Nitrohippursäure und p-Toluidin dargestellten Vergleichspräparat.

Auch bei direktem Zusammenschmelzen des Azids mit p-Toluidin entstand ohne Stickstoffentwicklung obiges p-Toluidid vom Schmp. 206°.

m-Nitrohippenyl-p-tolylharnstoff, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Fiel beim Kochen des Azids mit p-Toluidin in Benzollösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde in Eisessiglösung mit Tierkohle

entfärbt und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie der entsprechende m-Nitrohippenylphenylharnstoff.

0,1196 g gaben 0,2557 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,0810 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_4$ (328):		Gefunden:
C	58,53	58,31 %
H	4,87	4,92 „
N	17,07	17,39 „ .

Versuche, m-Nitrohippurazid mit Harnstoff zu kondensieren.

Es wurde erwartet, daß das Azid vielleicht mit gewöhnlichem Harnstoff in gleicher Weise wie mit Anilin und p-Toluidin reagieren würde. Da Harnstoff in Äther und Benzol unlöslich ist, so wurde als Lösungsmittel Aceton verwandt, worin sich Harnstoff etwas löst.

Zuerst wurde die Lösung von Azid und Harnstoff in Aceton, das mit Chlorcalcium gut getrocknet war, anderthalb Stunden lang gekocht. Es trat nur sehr geringe Entwicklung von Stickstoff ein. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hatte sich etwas Di-m-nitrohippenylharnstoff abgeschieden. Beim Einengen des Filtrats wurde noch eine kleine Menge desselben Körpers erhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Acetonlösung des Azids und Harnstoffs direkt mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, aber auch hier entstand nur eine sehr kleine Menge Di-m-nitrohippenylharnstoff.

Daß diese Bildung von Di-m-nitrohippenylharnstoff durch einen geringen Wassergehalt des Acetons zu erklären ist, geht daraus hervor, daß etwas von der gleichen Substanz auch beim Kochen des Azids mit Aceton allein erhalten wurde, während andererseits beim Erhitzen von gewöhnlichem Harnstoff mit einer Lösung des Azids in ganz absolutem, über Natrium getrocknetem Äther überhaupt keine Reaktion eintrat.

m-Nitrohippurylaminoessigsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$.

2 g reines, in Äther vollständig lösliches Azid werden in 42 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von

0,6 g Glykokoll in 6 ccm Wasser vermischt. Ein Teil des Azids fällt hierbei aus, geht aber durch tropfenweises Zufügen von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion wieder in Lösung. Von etwas ungelöster Substanz wird abfiltriert und nach dreistündigem Stehen vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit ganz schwach alkalisch oder eben neutral reagiert. Dann wird die Lösung im Vakuum bei nicht über 40° auf 6—12 ccm eingeengt. Beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einem weißem Krystallbrei von m-Nitrohippurylaminoessigsäure. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man weiße, feine Nadeln, die beim Erhitzen bei 188° braun werden und bei 196° unter Verkohlen schmelzen. Ausbeute 1,2 g. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in kaltem, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

0,0941 g gaben 12,6 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$ (281):	Gefunden:
N 14,94	15,16 %.

Beim Kochen mit Salzsäure wird m-Nitrohippurylaminoessigsäure in 1 Mol. m-Nitrobenzoesäure und 2 Mol. salzsaures Glykokoll gespalten.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde eine Stunde lang mit Salzsäure gekocht. Beim Erkalten schied sich ein weißer, krystallisierter Körper aus, der beim Schütteln mit Äther in Lösung ging. Der Äther wurde abgehoben und die saure Flüssigkeit nochmals mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen wurden mit Wasser gewaschen, in einer tarierten Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und gewogen; man erhielt so das Gewicht der entstandenen m-Nitrobenzoesäure. Die wäßrige Lösung des salzsauren Glykokolls wurde ebenfalls in einer tarierten Glasschale zur Trockne gebracht und zur völligen Entfernung der überschüssigen Salzsäure noch dreimal mit Wasser eingedampft. Die Schale wurde dann im Luftbad bei 100° getrocknet und gewogen.

m-Nitrohippurylaminoessigsäure.	Angewandt:	0,512 g.		
m-Nitrobenzoesäure.	Berechnet:	0,304 g.	Gefunden:	0,302 g.
Salzsaures Glykokoll.	„	0,406 g.	„	0,384 g.

Außer m-Nitrohippurylaminoessigsäure entsteht durch Einwirkung des Azids auf Glykokoll bei Anwendung eines Überschusses von Glykokoll noch eine weitere, sehr schwer lösliche Säure, welche noch nicht näher untersucht wurde.

Hippursäure aus Benzazid und Glykokoll.

Benzazid (aus 1,6 g Benzhydrazid) wurde in gleicher Weise wie m-Nitrohippurazid mit 0,9 g Glykokoll in wäßrig-alkoholischer Lösung unter vorsichtigem Zusatz von Natronlauge kondensiert. Die so erhaltene Hippursäure bildete, aus kochendem Wasser umkrystallisiert, schöne Nadeln, die bei 186° bis 187° schmolzen.

0,1363 g gaben 9,8 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_3N$ (179):		Gefunden:
N	7,82	8,17 %.

II. Das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure.

[Nach Versuchen von **Heinrich Heil.**[1])]

p-Bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$, das durch Kochen von p-Bromhippursäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung leicht erhältlich ist, krystallisiert aus heißem Wasser gleich Hippurhydrazid und im Gegensatz zu m-Nitrohippurhydrazid[2]) ohne Krystallwasser in farblosen Nadeln. Als primäres Hydrazid liefert es mit Benzaldehyd, Aceton und Acetessigester Kondensationsprodukte der erwarteten Zusammensetzung. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung entsteht p-Bromhippurbenzoylhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Jodlösung wird das primäre Hydrazid in symm. sek. p-Bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.Br$, übergeführt. p-Bromhippurazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.N_3$, das bereits kurz beschrieben wurde[3]), schmilzt merkwürdigerweise bei der gleichen Temperatur, 98°, wie Hippurazid; im Gegensatz zu diesem[4]) und m-Nitrohippur-

---

[1]) Heinrich Heil, „Über das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von K. Rössler.

[2]) Vgl. S. 482.

[3]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 527 (1913).

[4]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 254 (1895).

azid[1]) löst es sich in Natronlauge ohne Fluoreszenz und farblos auf.

Durch Kochen des Azids mit absolutem Äthyl- bzw. Methylalkohol entstehen p-Bromhippenylcarbaminsäureäthyl- bzw. -methylester, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$ bzw. $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2CH_3$. Ersterer schmilzt bei 171°, letzterer bei 212°, während die aus Hippurazid durch Einwirkung von Methyl- und Äthyl- (auch Benzyl-)alkohol gewonnenen Urethane merkwürdigerweise denselben Schmelzpunkt, 162°, zeigen[2]) und die Schmelzpunkte der entsprechenden Verbindungen aus m-Nitrohippurazid nur geringe Differenz aufweisen.[3]) Obige Urethane werden ferner auch durch Auflösen des bereits an anderer Stelle[4]) beschriebenen schön krystallisierenden p-Bromhippenylisocyanats, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.N:CO$, in Äthyl- bzw. Methylalkohol erhalten, z. B.:

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.N:CO + C_2H_5.OH = Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5.$$

In ähnlicher Weise liefert dieses Isocyanat beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung denselben Di-p-bromhippenylharnstoff, dessen Entstehung aus dem Azid bereits mitgeteilt wurde[5]):

$$2\,Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.N:CO + H_2O = (Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH)_2CO + CO_2.$$

Beim Stehen einer Lösung des Azids in trockenem Benzol mit Anilin bzw. p-Toluidin fällt allmählich p-Bromhippuranilid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$, bzw. p-Bromhippur-p-toluidid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, aus. Erwärmt man dagegen eine Benzollösung des Azids mit Anilin, so entsteht unter Stickstoffentwicklung und Umlagerung p-Bromhippenylphenylharnstoff, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$.

---

[1]) Vgl. S. 490.
[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 266—267 (1895).
[3]) Vgl. S. 490—492.
[4]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 527 (1913).
[5]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 540 (1913).

Experimentelles.

p-Bromhippurhydrazid,

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2.$$

3 g Hydrazinhydrat wurden auf dem Wasserbade erwärmt, eine Lösung von 10 g p-Bromhippursäureäthylester (Schmp. 123°), der nach den Angaben von Klages und Haack[1]) dargestellt war, in etwa 150 ccm heißem Alkohol zutropfen gelassen und das Gemisch noch etwa 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Schon während des Kochens schied sich ein großer Teil Hydrazid aus. Nach dem Erkalten wurde die Substanz abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 226°, der sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht veränderte. Erhalten wurden 8,7 g oder 91% der Theorie. In Äther und kaltem Alkohol ist p-Bromhippurhydrazid unlöslich, in heißem Alkohol und heißem Wasser löslich. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten in farblosen Nadeln aus.

I. 0,2190 g gaben 0,3203 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,2239 g gaben 31,4 ccm N bei 22° und 748 mm.
0,1547 g gaben nach Carius 0,1080 g AgBr.
II. 0,1789 g gaben nach Carius 0,1257 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2Br$ (272):	Gefunden: I.	II.
C	39,71	39,89	— %
H	3,68	4,20	— „
N	15,44	15,54	— „
Br	29,41	29,71	29,90 „ .

Salzsaures p-Bromhippurhydrazid. Das Hydrazid wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und durch Kühlen mit Eis in feinster Verteilung wieder abgeschieden. Dann wird verdünnte Salzsäure bis zur Lösung zugegeben und letztere in etwa das doppelte Volumen eiskalter konzentrierter Salzsäure unter Umrühren eingegossen. Das alsbald in reichlicher Menge ausfallende Salz wird abfiltriert, ausgepreßt, mit Salzsäure gewaschen und über Kali und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Silberglänzende Blättchen, die bei 261° schmelzen.

[1]) Ber. 36, 1646 (1903).

0,2400 g gaben 28,5 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_3Br$, HCl (308,5):		Gefunden:
N	13,61	13,64 %.

Benzal-p-bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Wurde in üblicher Weise durch Schütteln einer Lösung obigen Hydrazids in heißem Wasser mit Benzaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so schöne, langgestreckte Blättchen vom Schmp. 223°.

I. 0,2558 g gaben 0,5027 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.
0,2616 g gaben 26,8 ccm N bei 20° und 756 mm.
0,1768 g gaben nach Carius 0,0930 g AgBr.
II. 0,1616 g gaben nach Carius 0,0884 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_3Br$ (360):	Gefunden: I.	II.
C	53,33	53,60	— %
H	3,89	4,17	— „
N	11,67	11,60	— „
Br	22,22	22,38	21,96 „ .

Aceton-p-bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Fein pulverisiertes Hydrazid wurde mit der 65fachen Menge frisch destilliertem Aceton einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Nach längerem Stehen schied sich die Acetonverbindung in dichten, weißen Flocken ab. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bestand aus Blättchen vom Schmp. 215°.

I. 0,2368 g gaben 27,8 ccm N bei 21° und 764 mm.
II. 0,1971 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_3Br$ (312):	Gefunden: I.	II.
N	13,46	13,37	13,08 %.

Acetessigester-p-bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

2 g p-Bromhippurhydrazid wurden mit 5 g Acetessigester im Kölbchen am Steigrohr über kleiner Flamme auf einem Asbestdrahtnetz etwa 6 Stunden lang erwärmt. Die Substanz

löste sich zunächst auf, dann fiel schon in der Hitze ein Niederschlag aus. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen. Man konnte in dem Produkt deutlich gelbe und farblose Krystalle nebeneinander erkennen; es lag also ein Gemisch verschiedener Körper vor. Das gesamte Produkt war in heißem Alkohol zum größten Teil löslich; ein geringer, in Alkohol unlöslicher Teil bestand aus dem später näher beschriebenen symm. sek. p-Bromhippurhydrazid.

Die gelblichen und farblosen Krystalle ließen sich durch heißes Ligroin voneinander trennen. Der farblose Körper ging beim Kochen damit in Lösung und wurde nach dem Verdampfen des Ligroins durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 118° erhalten. Diese Substanz zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 5,2—5,4% N. Dieselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Der gelbliche, in heißem Ligroin unlösliche Körper wurde ebenfalls aus heißem Alkohol umkrystallisiert; die gelblichen, feinen Nadeln sinterten stark bei 175° und zersetzten sich etwa zwischen 240 und 250°. Diese Substanz stellt das erwartete Acetessigester-p-bromhippurhydrazid dar und wird besser durch Kondensation in wäßriger Lösung ohne Bildung von Nebenprodukten folgendermaßen gewonnen.

1 g Hydrazid wurde mit 55 ccm Wasser gekocht, heiß filtriert, frisch destillierter Acetessigester (2 Mol.) zugegeben und noch eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Schon während des Kochens begann die Abscheidung des Kondensationsprodukts. Gewonnen wurden 1,2 g, entsprechend 85% der Theorie. Die Substanz bildete, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, feine, farblose Nadeln, die gleichfalls in Ligroin unlöslich waren und bei 175° unter Gelbfärbung stark sinterten, um sich zwischen 240 und 250° zu zersetzen.

0,1388 g gaben 0,2393 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.
0,1561 g gaben 14,8 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4N_3Br$ (384):		Gefunden:
C	46,88	47,02%
H	4,69	4,98 „
N	10,94	10,63 „ .

p-Bromhippurbenzoylhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Schied sich beim Schütteln einer Lösung von 1 g p-Bromhippurhydrazid in 100 ccm heißem Wasser mit Benzoylchlorid

unter Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion als schwach grünlicher, voluminöser Niederschlag aus und krystallisierte aus Alkohol in mikroskopisch feinen Nadeln vom Schmp. 244°. Erhalten 1 g, entsprechend 72% der Theorie.

0,1807 g gaben 18 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_3Br$ (376):	Gefunden:
N 11,17	11,18%.

Symmetrisches sekundäres p-Bromhippurhydrazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.Br$.

2 g p-Bromhippurhydrazid wurden in 60 ccm heißem Alkohol gelöst und allmählich 1,9 g Jod in alkoholischer Lösung zugegeben. Unter Stickstoffentwicklung schied sich das Dihydrazid nach und nach aus. Nach dem Abkühlen wurde die Substanz abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,9 g. Das Rohprodukt wurde in Eisessig gelöst, filtriert und durch Wasser in kleinen Nädelchen wieder gefällt. In Alkohol, Äther und Wasser ist das Dihydrazid unlöslich. Es zersetzt sich über 250° unter Dunkelfärbung.

0,1472 g gaben 14,7 ccm N bei 21° und 757 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_4Br_2$ (512):	Gefunden:
N 10,94	11,27%.

p-Bromhippurazid, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.N_3$.

20 g primäres Hydrazid werden in 1,5 Liter heißem Wasser gelöst, von Spuren Dihydrazid abfiltriert und rasch gekühlt, wobei sich das Hydrazid größtenteils fein verteilt wieder ausscheidet. Durch Zugabe von 11 ccm konz. Salzsäure (entsprechend 1,5 Mol. HCl) und kräftiges Umschütteln wird die Substanz in Lösung gebracht, nochmals filtriert und eine wäßrige Lösung von 7,6 g Natriumnitrit (1,5 Mol.) unter Rühren hinzugefügt. Dabei scheidet sich das Azid als dicker, weißer Krystallbrei aus. Dieser wird nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure 12 Stunden lang getrocknet. Ausbeute: 18,5 g Azid oder 89% der Theorie. Das Rohprodukt schmolz bei 96°. Durch Lösen in

Chloroform und Fällen mit Ligroin erhält man das reine Azid in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 98°.

0,1175 g gaben 20,4 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_4Br$ (283):		Gefunden:
N	19,79	19,76%

p-Bromhippurazid wurde bereits früher kurz beschrieben.[1]) Beim Erwärmen mit trockenem Benzol verliert das Azid genau 1 Mol. Stickstoff und geht dabei unter Umlagerung in das an gleicher Stelle näher beschriebene p-Bromhippenylisocyanat über.

5 g Azid gaben, in Benzollösung gekocht, 450 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für den Austritt von 1 Mol. N:		Gefunden:
N	9,89	10,19%

p-Bromhippenylcarbaminsäureäthylester,

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2C_2H_5.$$

I. Darstellung aus dem Azid.

2,5 g p-Bromhippurazid wurden am Rückflußkühler mit überschüssigem absoluten Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Der entweichende Stickstoff wurde durch Luftverdrängung gemessen.

Erhalten wurden 250 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für den Austritt von 1 Mol. N:		Gefunden:
N	9,89	11,41%

Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten das Urethan als weiße, voluminöse, schaumige Masse ab. Das Filtrat gab beim Eindampfen noch etwas der gleichen Substanz. Gesamtausbeute 2 g Urethan oder 75% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden silbrige verfilzte Blättchen erhalten, die bei 171° schmolzen und in Aceton und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich waren.

0,1905 g gaben 0,3091 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.
0,2860 g gaben 22,8 ccm N bei 19° und 750 mm.

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 527 (1913).

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_2Br$ (301):		Gefunden:
C	43,85	44,25 %
H	4,31	4,97 „
N	9,30	9,00 „ .

II. Darstellung aus dem Isocyanat.

Eine Lösung von 0,5 g p-Bromhippenylisocyanat in heißem Alkohol wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz (0,4 g) besaß den Schmp. 170° und alle Eigenschaften des nach I bereiteten Urethans.

p-Bromhippenylcarbaminsäuremethylester, $Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO_2CH_3$.

I. Darstellung aus dem Azid.

2 g p-Bromhippurazid wurden am Rückflußkühler in überschüssigem reinen Methylalkohol auf dem Wasserbade gekocht und der entweichende Stickstoff, wie angegeben, gemessen.

Erhalten wurden 200 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für den Austritt von 1 Mol. N:		Gefunden:
N	9,89	11,36 %.

Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Urethan abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet prächtige, silberglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 212°.

0,2293 g gaben 20 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ (287):		Gefunden:
N	9,76	9,85 %.

II. Darstellung aus dem Isocyanat.

Durch Umkrystallisieren von 0,6 g p-Bromhippenylisocyanat aus heißem Methylalkohol wurden 0,5 g reines Urethan vom Schmp. 212° und den oben angegebenen Eigenschaften erhalten.

Symmetrischer Di-p-bromhippenylharnstoff, $(Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH)_2CO$.

I. Darstellung aus dem Azid.

Diese wurde bereits früher näher beschrieben.[1]) Der erhaltene Di-p-bromhippenylharnstoff war in Wasser überaus schwer löslich und schmolz bei 261°.

II. Darstellung aus p-Bromhippenylisocyanat.

2,3 g Isocyanat wurden mit der 20fachen Menge Wasser gekocht. Unter Kohlensäureentwicklung ging die Substanz, ohne daß Lösung eintrat, in Di-p-bromhippenylharnstoff vom Schmp. 261° über. Erhalten 1,8 g, entsprechend 82% der Theorie.

0,1522 g gaben 0,2379 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
0,1906 g gaben 18,7 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_4Br_2$ (484):		Gefunden:
C	42,15	42,63%
H	3,30	3,55 „
N	11,57	11,35 „ .

Di-p-bromhippenylharnstoff gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sehr bald Geruch nach Formaldehyd, während gleichzeitig Kohlensäure nachgewiesen werden kann. Die außerdem bei der Hydrolyse entstehenden Produkte, p-Brombenzoesäure und Ammoniak, wurden quantitativ bestimmt.

Eine abgewogene Menge Harnstoff wurde mit konz. wäßriger Salzsäure in der Bombe 8 Stunden lang auf ca. 180° erhitzt. Beim Öffnen zeigte die Röhre Druck. Die ausgeschiedenen Krystalle (p-Brombenzoesäure) wurden über Glaswolle abgesaugt, mit etwas Salzsäure gewaschen und getrocknet. Das salzsaure Filtrat wurde stark mit Wasser verdünnt und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde mit den Krystallen vereinigt; Schmelzpunkt der erhaltenen p-Brombenzoesäure 252°. Das salzsaure Filtrat wurde in einer gewogenen Schale zur Trockne verdampft; der Rückstand bestand aus reinem Salmiak.

Di-p-bromhippenylharnstoff. Angewandt: 0,4206 g.

	Berechnet:	Gefunden:
p-Brombenzoesäure	0,3493 g	0,3548 g
Chlorammonium	0,1860 g	0,1901 g.

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 540 (1913).

p-Bromhippuranilid,

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5.$$

1 g p-Bromhippurazid wurde in 100 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 0,8 g frisch destilliertem Anilin in der Kälte versetzt. Nach einigen Stunden begann die Abscheidung des Anilids, und nach eintägigem Stehen hatte sich ein dicker, farbloser Niederschlag gebildet. Erhalten wurden 0,8 g oder 68% der Theorie. p-Bromhippuranilid krystallisiert aus heißem Alkohol in schönen, langgestreckten Blättchen vom Schmp. 233°.

0,1082 g gaben 8,8 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$ (333):		Gefunden:
N	8,41	8,83%.

p-Bromhippur-p-toluidid,

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Wurde in gleicher Weise wie obiges Anilid durch längeres Stehen des Azids mit p-Toluidin in Benzollösung in der Kälte dargestellt und bildete, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 220°.

0,1959 g gaben 14,8 ccm N bei 23° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$ (347):		Gefunden:
N	8,07	8,31%.

p-Bromhippenylphenylharnstoff,

$$Br.C_6H_4.CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5.$$

Eine Lösung von 2 g p-Bromhippurazid in 200 ccm trockenem Benzol wurde mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin etwa $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung fiel ein weißer, schwammiger Krystallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten 1,9 g Rohprodukt, entsprechend 77% der Theorie. Schmp. 220°. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz farblose, feine Nadeln, die bei 226—227° schmolzen.

I. 0,1557 g gaben 17,4 ccm N bei 24° und 748 mm.
II. 0,1238 g gaben 13,7 ccm N bei 22° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_3Br$ (348):	Gefunden: I.	II.
N	12,07	12,27	12,22 %

p-Bromhippenylphenylharnstoff entwickelt beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd und Kohlendioxyd; weiter entstehen p-Brombenzoesäure sowie Anilin- und Ammonsalz.

Eine gewogene Menge Substanz wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen zeigte die Röhre Druck. Der mit auskrystallisierter p-Brombenzoesäure erfüllte Rohrinhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas übergespült, die p-Brombenzoesäure abfiltriert, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde, um die gelöste p-Brombenzoesäure auszuziehen, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt und der Rückstand gleichfalls gewogen. Das salzsaure Filtrat, welches salzsaures Anilin und Salmiak enthalten mußte, wurde in einer Schale zur Trockne verdampft und gewogen.

p-Bromhippenylphenylharnstoff. Angewandt: 0,4205 g.

	Berechnet:	Gefunden:
p-Brombenzoesäure	0,2429 g	0,2378 g
Salzs. Anilin + Salmiak	0,2858 g	0,2573 g.

Das Gemisch von Salmiak und salzsaurem Anilin wurde mit verdünnter Natronlauge destilliert, die übergehenden Anilintropfen mit Äther aufgenommen und mit Salzsäure wieder zur Trockne verdampft. Der Rückstand zeigte alle Eigenschaften eines Anilinsalzes: Mit Nitrit fielen aus der wäßrigen Lösung gelbe Flocken von Diazoaminobenzol aus, welche mit einigen Tropfen Anilin und Eisessig in Aminoazobenzol übergeführt wurden; dieses gab mit Salzsäure die charakteristische rote Farbe.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

127. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXVIII. Abhandlung.

Hydrazid und Azid der Laurinsäure, p-Nitro- und p-Chlorphenylessigsäure.

Von Hydraziden gesättigter Fettsäuren wurden bisher beschrieben die Hydrazide der Ameisensäure[1]), Essigsäure[2]), Propionsäure[3]), Normal-[4]) und Isobuttersäure[5]), Isovaleriansäure[6]) und Palmitinsäure[7]). Mehrere dieser Säuren, Propion-, Isovalerian- und Palmitinsäure, wurden ferner mittels ihrer Hydrazide und Azide nach dem allgemeinen Schema

$$\underset{\text{Säure}}{R.CO.OH} \longrightarrow \underset{\text{Ester}}{R.CO.OC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazid}}{R.CO.NH.NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Azid}}{R.CO.N_3} \longrightarrow \underset{\text{Urethan}}{R.NH.CO.OC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{Amin}}{R.NH_2}$$

in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren primären Amine übergeführt.

Durch den überaus glatten Verlauf unterscheidet sich dieser Abbau vorteilhaft von der verwandten Hofmannschen Reaktion der Säureamide, welch letztere bekanntlich von den Säuren mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen an außer den Aminen als unerwünschtes Nebenprodukt beträchtliche Mengen

---

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] **51**, 180 (1895).

[2]) Ebenda 185; Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] **53**, 524 (1896); Stollé, dies. Journ. [2] **69**, 145 (1904).

[3]) Hille, dies. Journ. [2] **64**, 404 (1901).

[4]) Zinsser, dies. Journ. [2] **69**, 486 (1904).

[5]) Gutmann, ebenda 497.

[6]) Hille, dies. Journ. [2] **64**, 411 (1901).

[7]) Dellschaft, ebenda 422.

der entsprechenden Nitrile liefert.[1]) Zwar haben zuerst Hoogewerff und van Dorp[2]) die ursprüngliche Hofmannsche Methode — Lösen des Säureamids in Brom und nachfolgende Behandlung mit Alkali — dahin abgeändert, daß das Amid direkt in einer alkalischen Lösung von Kaliumhypobromit gelöst und darauf ein überhitzter Dampfstrom hindurchgeleitet wird, und so auch in den höheren Reihen bessere Ausbeuten an Amin erhalten. Später haben Lengfeld und Stieglitz[3]) gefunden, daß die bromierten oder chlorierten Amide der höheren Fettsäuren mit Natriummethylat in glatter Reaktion in die gleichen Urethane übergehen, wie solche auch aus den Hydraziden bzw. Aziden nach obigem als Zwischenprodukte erhalten werden, ein Verfahren, das durch die direkte Umwandlung des Säureamids in methylalkoholischer Lösung mittels Brom und Natriummethylat in das entsprechende Urethan noch weiter vereinfacht werden konnte.[4]) Nachdem aber jetzt das Hydrazin dank der schönen Synthese von Raschig[5]) zu billigem Preise im Handel zu haben ist, dürfte auch in diesen Fällen zur praktischen Gewinnung des Amins aus der Säure der Weg über das Hydrazid dem über das Amid zum mindesten gleichwertig sein.

Ich habe nun schon vor längerer Zeit Herrn Schätzlein veranlaßt, ein weiteres Hydrazid einer höheren Fettsäure, der Laurinsäure, darzustellen und dieses in dasselbe n-Undecylamin überzuführen, das einige Jahre vorher Elisabeth Jeffreys[6]) aus Laurinsäureamid nach dem Verfahren von Lengfeld und Stieglitz erhalten hatte. Im Anschluß an die Darstellung eines fettaromatischen Amins, des Benzylamins, aus dem Hydrazid der Phenylessigsäure[7]) habe ich ferner ebenfalls schon vor einer Reihe von Jahren zusammen mit den Herren Wiengreen und Krauth zwei im Benzolkern substituierte Phenylessigsäuren, p-Nitrophenylessigsäure und p-Chlorphenylessig-

---

[1]) Ber. 17, 1406, 1920 (1884).
[2]) Rec. trav. chim. 6, 376 (1887).
[3]) Amer. Chem. Journ. 15, 504 (1893); 16, 370 (1894).
[4]) Elizabeth Jeffreys, Ber. 30, 899 (1897).
[5]) Ber. 40, 4587 (1907).
[6]) Amer. Chem. Journ. 22, 33 (1899).
[7]) Boetzelen, dies. Journ. [2] 64, 314 (1901).

säure, nach gleicher Richtung hin untersucht; in beiden Fällen gelang glatt die Umwandlung in die entsprechenden Amine, p-Nitrobenzylamin und p-Chlorbenzylamin, von denen das letztere bisher überhaupt noch nicht ganz rein dargestellt war. Eine Reduktion der Nitrogruppe durch Hydrazin, wie solche in anderen Fällen beobachtet worden[1]), trat auch bei andauerndem Kochen von p-Nitrophenylessigester mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat nicht ein. Auch p-Chlorphenylessigester lieferte glatt das erwartete p-Chlorphenylessigsäurehydrazid; das Chloratom dieser fettaromatischen Säure zeigte gegenüber Hydrazin die gleiche Festigkeit wie die Halogenatome rein aromatischer Säuren, der m-Chlorbenzoesäure[2]) und der m- und p-Brombenzoesäure.[3]) Über diese drei Untersuchungen wird im folgenden näher berichtet.

I. Das Hydrazid und Azid der Laurinsäure.

[Nach Versuchen von Christian Schätzlein.[4])]

Laurinsäurehydrazid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.NH_2$.

Laurinsäure wurde zunächst in den bereits von Delffs[5]) beschriebenen Laurinsäureäthylester übergeführt.

100 g Laurinsäure vom Schmp. 43—44° wurden in 300 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas in lebhaftem Strom eingeleitet. Nach einiger Zeit ging die Säure in Lösung, worauf noch $^3/_4$ Stunden lang Salzsäure eingeleitet wurde. Der Ester schied sich dabei als Ölschicht auf der Oberfläche ab. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und Wasser versetzt, der oben schwimmende Ester von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedep. 163° bei 25 mm. Unter gewöhnlichem Druck wurde in Überein-

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 233 (1907); Curtius u. Semper, Ber. 46, 1165 (1913).

[2]) Foerster, dies. Journ. [2] 64, 324 (1901).

[3]) Portner, dies. Journ. [2] 58, 190 (1898).

[4]) Christian Schätzlein, „Über das Hydrazid der Laurinsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[5]) Ann. Chem. 92, 279 (1854).

stimmung mit den Angaben von Delffs ein Siedep. von 269° gefunden. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Umwandlung in Laurinsäurehydrazid wird der Ester mit Hydrazinhydrat am besten im Rohr erhitzt; am Rückflußkühler werden auch bei mehrtägigem Kochen nur geringe Ausbeuten erhalten.

30 g Laurinsäureäthylester und 10 g Hydrazinhydrat wurden 15 Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Der Bombeninhalt war dann vollständig zu einer weißen, strahlig krystallinen Masse erstarrt. Das Hydrazid zeigte, auf Ton abgepreßt, den Schmp. 100°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 104,5°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Ausbeute etwa 25 g oder 89% der Theorie.

0,1937 g gaben 0,4771 g CO_2 und 0,2106 g H_2O.
0,1558 g gaben 17,7 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{26}ON_2$ (214):		Gefunden:
C	67,29	67,17%
H	12,15	12,16 „
N	13,09	13,17 „ .

Laurinsäurehydrazid krystallisiert aus Alkohol in radialstrahlig wachsenden Nädelchen, die sich auf dem Filter zu silberglänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen zusammendrücken. Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol oder Benzol, unlöslich in Wasser und kaltem Äther, schwer in siedendem Äther (1 g in 200 ccm). Die alkoholische Lösung gibt schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, dagegen wird Fehlingsche Lösung erst in der Hitze reduziert. Durch konzentrierte Säuren wird leicht Hydrazinsalz abgespalten.

Salzsaures Laurinsäurehydrazid. Scheidet sich beim Versetzen einer gesättigten Lösung des Hydrazids in siedendem Äther mit demselben Volumen ätherischer Salzsäure sofort in weißen Wolken aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, schönen Nadeln, die gegen 140° zusammenzufallen beginnen und bei ungefähr 165° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,2031 g gaben 0,1131 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{26}ON_2$, HCl (250,5):		Gefunden:
Cl	14,17	13,76%.

Benzallaurinsäurehydrazid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Das Hydrazid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich zuerst Krystalle vom Schmp. 143° ab, die umkrystallisiert den Schmp. 149° zeigten und als Dilaurinsäurehydrazid (s. S. 515) erkannt wurden.

Das Filtrat wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt und letztere durch Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht; beim Erkalten fiel nunmehr Benzallaurinsäurehydrazid in schönen, weißen Nädelchen aus. Es schmolz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzaldehyd, unlöslich in Wasser.

0,2028 g gaben 17,0 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{30}ON_2$ (302):	Gefunden:
N 9,27	9,51%.

Acetonlaurinsäurehydrazid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Eine Lösung des Hydrazids in warmem, wasserfreien Aceton erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse der Acetonverbindung. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wurden kleine, zu kugelförmigen Gebilden vereinigte Nädelchen erhalten; diese begannen bei 75° zu erweichen, schmolzen aber erst gegen 88° zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Umlösen aus verdünntem Alkohol wird das Kondensationsprodukt teilweise in die Komponenten gespalten.

0,1321 g gaben 12,6 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}ON_2$ (254):	Gefunden:
N 11,02	10,91%.

Acetessigesterlaurinsäurehydrazid,
$C_{11}H_{23}.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

Das Hydrazid wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Acetessigester längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der Alkohol zum größten Teil abgedampft war, krystallisierte der Körper in weißen, zu federartigen Gebilden vereinigten Nädelchen aus, die zunächst

bei 134°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143° schmolzen; diese Substanz erwies sich als identisch mit Diundecyl-N-aminotriazol (s. S. 514).

Beim Verdünnen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser schied sich Acetessigesterlaurinsäurehydrazid in mikroskopisch kleinen Nädelchen ab. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und im Überschuß von Acetessigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und schmilzt bei etwa 75° zu einer trüben Flüssigkeit.

0,2111 g gaben 16,0 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3N_2$ (326):	Gefunden:
N 8,59	8,67 %.

Benzoyllaurinsäurehydrazid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Beim Erwärmen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid ging das Hydrazid unter heftigem Aufschäumen in Lösung. Beim Erkalten im Vakuumexsiccator erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die zur Entfernung der entstandenen Benzoesäure einige Male mit verdünnter Sodalösung verrieben, mit Wasser gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Zuerst schied sich ein Körper vom Schmp. 182° ab, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol verfilzte Nädelchen bildete vom Schmp. 238° und charakteristischen Aussehen des Dibenzhydrazids.

0,0791 g gaben 8,2 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240):	Gefunden:
N 11,67	11,73 %.

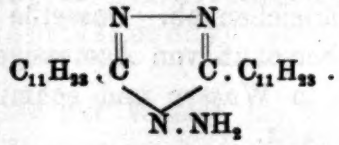
Danach fielen beim Einengen des alkoholischen Filtrats kleine, weiße Nädelchen aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol durch den Schmp. 149° als Dilaurinsäurehydrazid (s. S. 515) erkannt wurden.

Aus der Mutterlauge krystallisierte endlich auf Zusatz von Wasser Benzoyllaurinsäurehydrazid aus. Fettige Schuppen aus verdünntem Alkohol. Die Substanz schmilzt gegen 95° nach vorherigem Erweichen von etwa 80° an. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

0,1816 g gaben 14,2 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,1426 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 755 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{39}O_2N_3$ (318):		Gefunden:	
N	8,81	8,95	8,93 %.

Diundecyl-N-aminotriazol,



Diese Verbindung wird bereits 1904 von Stollé und Schätzlein[1]) kurz erwähnt und im Sinne der damaligen Auffassung der N-Aminotriazole als s-Dihydrotetrazine als C-Diundecyl-s-dihydrotetrazin bezeichnet.

Laurinsäurehydrazid wurde 24 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt, der Inhalt der Bombe mit etwas Äther ausgewaschen und der weiße Körper wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Man setzt dabei vorteilhaft zuletzt einige Tropfen Acetessigester zu, der noch vorhandenes unverändertes Hydrazid in das Acetessigesterkondensationsprodukt überführt, welch letzteres infolge der größeren Löslichkeit sich leichter entfernen läßt. Weiße Nädelchen vom Schmp. 142°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und Alkali.

0,2097 g gaben 25,8 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{48}N_4$ (392):		Gefunden:
N	14,29	14,22 %.

Die gleiche Verbindung wurde auch bei der Darstellung des Acetessigesterlaurinsäurehydrazids als Nebenprodukt gewonnen (s. S. 513). Diese Substanz gab aber trotz ihres um 1° höheren Schmelzpunktes bei der Analyse keine genau stimmenden Zahlen.

0,1887 g gaben 0,5019 g CO_2 und 0,2072 g H_2O.
0,1304 g gaben 15,4 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,1097 g gaben 12,6 ccm N bei 19° und 754 mm.
0,1906 g gaben 22,4 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{48}N_4$ (392):		Gefunden:		
C	73,47	72,54 %		
H	12,24	12,20 „		
N	14,29	13,45	13,04	13,21 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 505 (1904).

Beim Erhitzen von Laurinsäurehydrazid auf höhere Temperatur (300°) entsteht Diundecylpyrro($\beta\beta_1$)diazol[1]).

Dilaurinsäurehydrazid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.NH.CO.C_{11}H_{23}$.

Eine Lösung von 20 g Laurinsäurehydrazid in 100 ccm Alkohol wurde nach und nach in 500 ccm siedend heißes Wasser unter Umschütteln gegossen und nach jedesmaligem Zusatz so viel einer Lösung von 10 g Jod in Alkohol hinzugefügt, bis bleibende Braunfärbung eingetreten war. Dabei schied sich unter Gasentwicklung das Dihydrazid an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Es wurde nach dem Erkalten abfiltriert und dreimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Es schmolz danach bei 148°; Schmelzpunkt der ganz reinen, aus Alkohol umkrystallisierten Substanz 149°. Die Ausbeute betrug 16 g oder 86% der Theorie.

0,1792 g gaben 0,4765 g CO_2 und 0,1944 g H_2O.
0,1422 g gaben 9,0 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{48}O_2N_2$ (396):		Gefunden:
C	72,73	72,52 %
H	12,12	12,16 „
N	7,07	7,17 „ .

Dilaurinsäurehydrazid krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen Nädelchen. Es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit ammoniakalischer Silberlösung zeigt es erst nach längerem Kochen schwache Reduktion. Fehlingsche Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert; es fällt ein hellgrüner, flockiger Niederschlag, der wohl das Kupfersalz des Dihydrazids darstellt.

Versuche, Dilaurinsäurehydrazid durch längeres Erhitzen des primären Hydrazids mit überschüssigem Laurinsäureester darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Dilaurinsäurehydrazidkalium. Das Dihydrazid (1 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd (1 Mol.) versetzt und der Alkohol zum größten Teil abgedampft. Beim Erkalten schieden sich kleine Nädelchen der Monokalium-

[1]) Stollé u. Schätzlein, dies. Journ. [2] 69, 505 (1904).

verbindung ab, die bei 225° unscharf schmolzen. Bei der Analyse wurde etwas zu wenig Kali gefunden, da dem Salz wohl immer etwas freies Dihydrazid beigemengt ist, das sich auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht entfernen läßt.

0,2159 g gaben 0,0397 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{24}H_{47}O_3N_2K$ (434):	Gefunden:
K 8,99	8,26 %.

Laurinsäureazid, $C_{11}H_{23}.CO.N_3$.

Wird am besten gleich Palmitinsäureazid[1]) durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf einen wäßrigen Brei des salzsauren Salzes dargestellt.

25 g salzsaures Laurinsäurehydrazid wurden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei verrührt und zur Erzielung einer möglichst großen Oberfläche auf die innere Wandung eines Becherglases gestrichen. In letzteres wurde alsdann unter Kühlung mit Wasser ein langsamer Strom von roten Gasen, aus Salpetersäure und Arsenik, geleitet, wobei das Azid als dickes, gelbliches Öl auf dem Wasser sich abschied. Sobald aller vorhandene feste Körper in Öl übergeführt ist, ist die Reaktion beendet. Das Azid wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrere Male mit verdünnter Sodalauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der leichten Zersetzlichkeit des Azids gelang es nicht, durch Verdunsten des Äthers auch bei niederer Temperatur und vermindertem Druck das Azid als solches zu erhalten.

Zur Charakterisierung wurde das Azid in das bereits auf anderem Wege dargestellte Laurinsäureamid und Laurinsäureanilid übergeführt.

Laurinsäureamid, $C_{11}H_{23}.CO.NH_2$.

Die ätherische Azidlösung wurde in der Kälte mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich das Amid sofort in fester Form an der Berührungsfläche der beiden Lösungen abschied. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine Nädelchen erhalten.

[1]) Dellschaft, dies. Journ. [2] **64**, 430 (1901).

Schmp. 102°, wie auch Krafft und Stauffer[1]) für das aus dem Chlorid bereitete Amid fanden.

0,2054 g gaben 12,9 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{25}ON$ (199):		Gefunden:
N	7,04	7,13 %.

Laurinsäureanilid, $C_{11}H_{23}.CO.NH.C_6H_5$.

Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin versetzt, wobei sofort Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auftrat, und der Äther im Vakuumexsiccator verdunstet. Die zurückbleibende zähe Masse wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert und eingedunstet und der Rückstand mehrmals aus 75 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Das Anilid bildete weiße, zu schwammigen Gebilden vereinigte Nädelchen vom Schmp. 69°. Caspari[2]) und Robertson[3]) fanden für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung den Schmp. 76,5° bzw. 68°.

0,1843 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{29}ON$ (275):		Gefunden:
N	5,09	5,12 %.

n-Undecylcarbaminsäuremethylester, $C_{11}H_{23}.NH.CO_2CH_3$.

Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem, wasserfreiem Methylalkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen trat Gasentwicklung auf, die bei stärkerem Erhitzen sehr lebhaft wurde; Barytwasser wurde von dem entwickelten Gas nicht getrübt. Hierauf wurde der Alkohol abgedampft, und der Rückstand im Schwanzkolben bei vermindertem Druck destilliert. Das Urethan ging bei 184° und 20 mm Druck über und erstarrte in der Vorlage zu einer schwach

---

[1]) Ber. 15, 1729 (1882).
[2]) Amer. Chem. Journ. 27, 306 (1902).
[3]) Journ. Chem. Soc. 93, 1037 (1908).

gelblichen, krystallinen Masse. Letztere wurde auf Ton gestrichen und im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Das rein weiße Produkt zeigte den Schmp. 45°. Leicht löslich in allen Medien außer in Wasser.

0,1558 g gaben 8,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{27}O_2N$ (229):	Gefunden:
N 6,11	6,18 %.

Die gleiche Verbindung wurde von Elizabeth Jeffreys[1]) aus Laurinsäureamid, Brom und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dargestellt; Jeffreys fand den Schmp. 45—47°.

n-Undecylcarbaminsäureäthylester,

$$C_{11}H_{23}.NH.CO_2C_2H_5.$$

Wurde in analoger Weise, wie obiger Methylester, durch Kochen der ätherischen Lösung des Azids mit Äthylalkohol dargestellt. Unter 13 mm Druck ging das Urethan bei 178° als Öl über, das in der Vorlage erst nach Kühlen mit Eis erstarrte. Schmp. etwa 30°.

0,1743 g gaben 9,1 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{29}O_2N$ (243):	Gefunden:
N 5,76	5,91 %.

Symmetrischer Bis-n-undecylharnstoff,

$$(C_{11}H_{23}.NH)_2CO.$$

Die ätherische Lösung des Azids wurde tropfenweise in ein Becherglas voll kochend heißen Wassers fallen gelassen, wobei der Äther verdampfte und das Azid sich unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung zersetzte. Der gebildete Harnstoff schwamm zunächst als Öl auf dem Wasser, erstarrte jedoch beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen kleinen, glänzenden Nädelchen schmolzen bei 105°.

0,1825 g gaben 0,5025 g CO_2 und 0,2151 g H_2O.
0,2032 g gaben 13,4 ccm N bei 20° und 756 mm.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 31 (1899).

Berechnet für $C_{23}H_{48}ON_2$ (368):		Gefunden:
C	75,00	75,09 %
H	13,04	13,21 „
N	7,61	7,47 „ .

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

n-Undecylamin, $C_{11}H_{23}.NH_2$.

Salzsaures n-Undecylamin. Undecylcarbaminsäuremethylester wurde mit konzentrierter Salzsäure 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt. Bei Anwendung von Bisundecylharnstoff muß die Temperatur auf 180—200° gesteigert werden. Das abgeschiedene, in kaltem Wasser fast unlösliche Salz wurde abfiltriert und durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Es zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1882 g gaben 0,1303 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{23}N, HCl$ (207,5):		Gefunden:
Cl	17,11	17,12 % .

Platinchloriddoppelsalz des salzsauren n-Undecylamins. Schied sich aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Amins auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Platinchlorid sofort als gelber, käsiger Niederschlag ab. Dieser ging beim Erhitzen in Lösung und fiel beim Erkalten in gelben Flitterchen wieder aus, die sich auf dem Filter zu einem goldglänzenden Häutchen zusammendrückten. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Bei 190° wird es dunkel und zersetzt sich unter Verkohlung, ohne zu schmelzen.

0,0892 g gaben 0,0231 g Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{23}N, HCl)_2PtCl_4$ (752):		Gefunden:
Pt	25,93	25,90 % .

Freies n-Undecylamin wird am bequemsten direkt aus dem Urethan oder Harnstoff durch Destillation mit Kalkhydrat nach dem Verfahren von Elizabeth Jeffreys[1]) gewonnen.

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 33 (1899).

Der Harnstoff wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge gelöschtem Kalk innig verrieben und aus einer kleinen Retorte bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat wurde in Ligroin gelöst und mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ligroins ging das so erhaltene Amin bei 234° über — Jeffreys fand den Siedepunkt 232° bei 742 mm — und wurde zur weiteren Identifizierung in das salzsaure Salz bzw. Platinchloriddoppelsalz übergeführt.

0,0964 g des Platinchloriddoppelsalzes gaben 0,0250 g Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$ (752):	Gefunden:
Pt 25,93	25,93 %.

Quecksilberchloridverbindung des n-Undecylamins. Zu der alkoholischen Lösung des freien Amins wurde eine wäßrige Quecksilberchloridlösung gegeben. Der so entstehende weiße, käsige Niederschlag ließ unter dem Mikroskop keine Krystallform erkennen und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Säuren dagegen löslich.

In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt erhaltenen Hydrazide und Azide der Fettsäuren kurz zusammengestellt:

Säure	Primäres Hydrazid		Benzalhydrazid	Dihydrazid		Azid
	F. P.		F. P.	F. P.		
Ameisensäure . .	54°	—	134°	159,5°	—	—
Essigsäure . . .	67°	K. P.$_{18}$ 129°	134°	138°	K. P.$_{15}$ 209°	—
Propionsäure . .	40°	K. P.$_{16}$ 130°	115°	136°	K. P.$_{25}$ 216°	flüssig
Normalbuttersäure	44°	K. P.$_{20}$ 138°	98°	168°	—	—
Isobuttersäure . .	104°	—	103°	239°	—	—
Isovaleriansäure .	68°	K. P.$_{15}$ 133°	95°	182°	—	unter 0° fest
Laurinsäure . . .	104,5°	—	79°	149°	—	flüssig
Palmitinsäure . .	111°	—	78°	147°	—	F. P. 49°

II. Das Hydrazid und Azid der p-Nitrophenylessigsäure.

[Nach Versuchen von **Friedrich Wiengreen.**[1])]

p-Nitrophenylessigsäurehydrazid,

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH_2.$$

Zunächst wurde p-Nitrophenylessigsäuremethylester nach der von **Maxwell**[2]) angegebenen, aber etwas veränderten Methode dargestellt.

50 g Phenylessigsäure werden in 500 g rauchende Salpetersäure möglichst rasch und ohne zu kühlen eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion, die sehr stürmisch verläuft, wird die Flüssigkeit in die $4^1/_2$fache Menge kalten Wassers gegossen und auf dem Wasserbade etwa $^1/_8$ der ganzen Flüssigkeitsmenge verdampft. Beim Erkalten scheidet sich p-Nitrophenylessigsäure zusammen mit der o-Verbindung fast in berechneter Menge als gelblichweiße Krystallmasse aus. Diese wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Schmp. 114°, der sich beim Umkrystallisieren nicht verändert. Man löst in der dreifachen Gewichtsmenge Methylalkohol und leitet langsam und unter beständiger Eiskühlung (nur so wird die Ausbeute einigermaßen befriedigend) trockenes Salzsäuregas ein, ohne völlig damit zu sättigen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Es hinterbleibt ein gelbbraun gefärbtes Öl, das in Äther aufgenommen wird. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl erstarrt nur zum Teil nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, der von der Mutterlauge abgesaugt wird. Durch Umkrystallisieren aus sehr viel siedendem Ligroin erhält man vollkommen reinen p-Nitrophenylessigsäuremethylester in prächtigen, bisweilen 10—12 cm langen, glänzenden Prismen. Die abgesaugte ölige Mutterlauge erstarrt in einer Kältemischung. Durch schnelles Absaugen und Waschen mit wenig Äther erhält man nach dem Umkrystallisieren aus

---

[1]) **Friedrich Wiengreen**, „Über das Hydrazid und Azid der Paranitrophenylessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) **Ber. 12, 1764 (1879).**

Ligroin eine weitere Menge reinen p-Esters vom Schmp. 54°. Die Gesamtausbeute betrug nicht über 42%.

Versuche, den Äthylester auf dieselbe Weise zu erhalten, gaben schlechte Resultate.

Obiger Methylester geht schon bei kurzem Erwärmen mit Hydrazinhydrat glatt in p-Nitrophenylessigsäurehydrazid über.

40 g reiner p-Nitrophenylessigsäuremethylester wurden mit 16 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade etwa 8 Minuten lang erwärmt. Eine zunächst eintretende rötliche Färbung verschwand wieder rasch. Die Mischung erstarrte zu einem gelblichen Krystallkuchen. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelblichen, wunderbar atlasglänzenden Nadeln schmolzen bei 167°. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

I. 0,1804 g gaben 0,3266 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.
0,1907 g gaben 36,5 ccm N bei 25° und 761 mm.
II. 0,2481 g gaben 47,8 ccm N bei 23° und 756 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_2$ (195):	Gefunden: I.	II.
C	49,23	49,38	— %
H	4,62	4,73	— „
N	21,53	21,38	21,59 „ .

p-Nitrophenylessigsäurehydrazid ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser und in Äther, leichter in warmem absoluten Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden bereits in der Kälte reduziert.

Salzsaures p-Nitrophenylessigsäurehydrazid. Scheidet sich beim Sättigen der absolut alkoholischen Lösung des Hydrazids mit trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung in weißen Blättern ab und krystallisiert aus absolutem Alkohol in gelblichweißen Nadeln, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen.

Einfacher erhält man das gleiche Salz durch Lösen des Hydrazids in der berechneten Menge wäßriger Salzsäure und Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

0,1902 g gaben 30,2 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,1342 g gaben 0,0829 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_9O_3N_3$, HCl (231,5):		Gefunden:
N	18,14	18,29%
Cl	15,33	15,28 „ .

Salzsaures p-Nitrophenylessigsäurehydrazid ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

Benzal-p-nitrophenylessigsäurehydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Wird beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Hydrazids mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd als weißer Niederschlag erhalten und bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem absoluten Alkohol weiße, glänzende Blättchen. Schmp. 202° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Äther.

I. 0,1308 g gaben 17,0 ccm N bei 19° und 757 mm.
II. 0,0810 g gaben 10,6 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3$ (283):	Gefunden: I.	II.
N	14,84	14,88	14,85%.

o-Oxybenzal-p-nitrophenylessigsäurehydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Das Hydrazid wird in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salicylaldehyd geschüttelt und die ausgeschiedene weiße Masse aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schöne, gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 216°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

0,1011 g gaben 12,3 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N_3$ (299):		Gefunden:
N	14,05	14,14%.

Acetessigester-p-nitrophenylessigsäurehydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

Wird analog der o-Oxybenzalverbindung durch längeres Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Acetessig-

ester dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 148—149°.

0,2018 g gaben 0,4041 g CO_2 und 0,1028 g H_2O.
0,0985 g gaben 12,2 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5N_3$ (307):		Gefunden:
C	54,72	54,61%
H	5,54	5,66 „
N	13,68	13,87 „.

Acetessigester-p-nitrophenylessigsäurehydrazid ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, schwer in Äther und kaltem Alkohol. Kocht man beim Umkrystallisieren den Körper zu lange mit Wasser, so tritt Zersetzung ein; es entweicht Stickstoff und beim Erkalten krystallisiert eine nicht näher untersuchte Substanz vom Schmp. 163° aus.

Di-p-nitrophenylessigsäurehydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

3 g p-Nitrophenylessigsäurehydrazid werden mit 100 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und 1 g Jod in alkoholischer Lösung allmählich hinzugesetzt. Es tritt unter Stickstoffentwicklung Entfärbung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Dihydrazid in gelbbraunen Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol erhält man schöne, gelbliche Nadeln, welche unscharf und unter Zersetzung bei 267—271° schmelzen.

I. 0,0674 g gaben 9,6 ccm N bei 23° und 748 mm.
II. 0,1238 g gaben 17,2 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6N_4$ (358):	Gefunden: I.	II.
N	15,64	15,80	75,72%.

p-Nitrophenylessigsäureazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.N_3$.

10 g Hydrazid werden in 1700 ccm Wasser gelöst, 5 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 zugesetzt und alsdann 3,9 g 90prozent. Natriumnitrit in wäßriger Lösung allmählich zufließen gelassen. Dabei scheidet sich das Azid in weißen Krystallen fast quantitativ aus. Diese werden abfiltriert, mit viel kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefel-

säure und Kali getrocknet. Das Azid schmilzt unter heftigster Zersetzung scharf bei 45° und explodiert bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur.

Zur Analyse wurde die Substanz mit sehr viel feinem Kupferoxyd gemischt.

I. 0,0708 g gaben 16,6 ccm N bei 15° und 741 mm.
II. 0,0681 g gaben 16,0 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_4$ (206):	Gefunden: I.	II.
N	27,18	26,76	26,79 %

p-Nitrobenzylcarbaminsäureäthylester, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 5 g trockenem p-Nitrophenylessigsäureazid in 250 ccm über Kalk destilliertem absoluten Alkohol wird etwa 2 Stunden lang bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Verdampft man den überschüssigen Alkohol vorsichtig im Vakuum, so scheiden sich atlasglänzende Nadeln des Urethans aus vom Schmp. 115—116°. Leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert.

I. 0,1733 g gaben 0,3398 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
0,1260 g gaben 14,0 ccm N bei 21° und 760 mm.
II. 0,2431 g gaben 27,6 ccm N bei 24° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (224):	Gefunden: I.	II.
C	53,57	53,48	— %
H	5,36	5,40	— „
N	12,50	12,66	12,59 „ .

Obiges Urethan wurde bereits früher von Hafner[1]) durch Umsetzung von p-Nitrobenzylamin mit Chlorkohlensäureester und von Hantzsch[2]) außerdem auch durch Nitrieren von Benzylurethan dargestellt; ersterer gibt den Schmp. 116—117°, letzterer 118° an.

---

[1]) Ber. 23, 341 (1890).
[2]) Ber. 31, 180 (1898).

Symmetrischer Di-p-nitrobenzylharnstoff, $(NO_2.C_6H_4.CH_2.NH)_2CO$.

10 g p-Nitrophenylessigsäureazid werden mit 2 l Wasser vorsichtig auf dem Wasserbade bis auf 45° erwärmt. Erhitzt man höher, so tritt plötzlich heftige Explosion ein. Die Temperatur wird geraume Zeit auf 45° gehalten, wobei das geschmolzene Azid sich lebhaft unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff zersetzt. Man kocht noch etwa 15 Minuten lang über freier Flamme, dann ist die Reaktion völlig beendet. Beim Erkalten scheidet sich Di-p-nitrobenzylharnstoff als farblose Krystallmasse aus, die abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 234°, wie ihn auch Hafner[1]) für die bereits früher aus dem zugehörigen Thioharnstoff sowie aus p-Nitrobenzylamin dargestellte Substanz fand.

0,1451 g gaben 0,2893 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.
0,1054 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5N_4$ (330):		Gefunden:
C	54,55	54,38 %
H	4,24	4,36 „
N	16,97	17,12 „ .

Salzsaures p-Nitrobenzylamin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH_2, HCl$.

I. Aus p-Nitrobenzylcarbaminsäureäthylester. 6 g Urethan werden mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure etwa eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures p-Nitrobenzylamin aus in farblosen Krystallen und in vorzüglicher Ausbeute; durch Eindampfen der Mutterlauge werden weitere Mengen gewonnen. Ausbeute 91% der Theorie.

II. Aus symm. Di-p-nitrobenzylharnstoff. 4 g Harnstoff wurden mit konzentrierter Salzsäure 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen desselben zeigte sich nur geringer Druck. Das Rohr wurde deshalb nochmals 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich schöne, blätterige Krystalle abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entwich nunmehr Kohlensäure in

[1]) Ber. 23, 340 (1890).

Strömen. Das Salz wurde abgesaugt; die Mutterlauge gab beim Eindampfen weitere Mengen. Ausbeute 62%.

Das auf beide Weisen erhaltene salzsaure p-Nitrobenzylamin wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 222° und zeigte die von Hafner[1]) angegebenen Eigenschaften.

I. 0,1767 g gaben 23 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,1372 g gaben 0,1039 g AgCl.
II. 0,1172 g gaben 15,5 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Berechnet für $C_7H_9O_2N_2Cl$ (188,5):	Gefunden: I.	II.
N	14,85	14,97	14,83%
Cl	18,83	18,73	— „ .

Aus der Lösung des salzsauren Salzes in wenig Wasser schied sich auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge freies p-Nitrobenzylamin ölförmig ab. Die Base wurde in Äther aufgenommen und zeigte bei dem Verdunsten des Äthers auf dem Uhrglase genau die Erscheinung, welche Hafner[2]) anführt: Das zurückbleibende Öl erstarrt sehr bald zu einer weißen Krystallmasse, welche aus dem Carbonat der Base besteht und beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure lebhaft Kohlensäure entwickelt.

III. Das Hydrazid und Azid der p-Chlorphenylessigsäure.

[Nach Versuchen von **Wilhelm Krauth.**[3])]

p-Chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH_2$.

p-Chlorphenylessigsäure vom Schmp. 106°, die aus p-Chlortoluol vom Siedep. 160° der chemischen Fabrik „Griesheim-Elektron" dargestellt war, wurde nach v. Walther und Wetzlich[4]) in p-Chlorphenylessigsäureäthylester übergeführt. Dieser schmolz entsprechend den Angaben bei 32°, siedete jedoch unter einem Druck von 749 mm bei 253° bis

---

[1]) Ber. 23, 338 (1890). [2]) Ebenda.

[3]) Wilhelm Krauth, „Über Para-Chlorphenylacethydrazid und das Para-Chlorbenzylamin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[4]) Dies. Journ. [2] 61, 195 (1900).

254°, während v. Walther und Wetzlich den Siedep. 260° fanden. Seine Reinheit wurde durch die Analyse bestätigt.

0,2260 g gaben 0,5045 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.
0,4260 g gaben nach Carius 0,3050 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,5):		Gefunden:
C	60,45	60,88 %
H	5,54	5,77 „
Cl	17,88	17,71 „ .

Zur Darstellung von p-Chlorphenylessigsäurehydrazid wurden 25 g Hydrazinhydrat in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 80 g p-Chlorphenylessigsäureäthylester versetzt, so viel absoluter Alkohol zugefügt, daß eben völlige Lösung eintrat, und das Gemisch auf dem Wasserbade 5 Stunden lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Brei feiner, weißer Nadeln, die abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Mutterlauge wurde nach Zusatz weiterer 10 g Hydrazinhydrat nochmals einige Stunden lang gekocht, worauf sich nach dem Erkalten weiteres Hydrazid abschied. Aus dem Filtrat wurde endlich durch Zusatz von Wasser noch eine beträchtliche Menge unreinen Hydrazids gefällt. Die Gesamtausbeute betrug ca. 80% der Theorie. Das Hydrazid bildet farblose, lange Nadeln vom Schmp. 170°. Es ist leicht löslich in heißem Alkohol und krystallisiert bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in zolllangen Nadeln. Von Äther und Benzol wird es schwerer aufgenommen. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, in heißem schwer löslich.

0,2185 g gaben 0,4160 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.
0,1554 g gaben 19,2 ccm N bei 6° und 767 mm.

Berechnet für $C_8H_9ON_2Cl$ (184,5):		Gefunden:
C	52,03	51,92 %
H	4,88	4,95 „
N	15,17	15,18 „ .

Die Lösung des Hydrazids reduziert bereits in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung dagegen nur beim Erwärmen.

Salzsaures p-Chlorphenylessigsäurehydrazid. Wird am besten durch Lösen des Hydrazids in alkoholischer Salz-

säure und Ausfällen mit Äther dargestellt. Das Salz läßt sich aus viel absolutem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren und schießt daraus in langen, dünnen Nädelchen an. Beim Kochen mit Wasser, in dem es spielend löslich ist, ja schon mit wäßrigem Alkohol wird Hydrazinchlorid abgespalten. Das Salz beginnt bereits bei 100° sich zu zersetzen und ist gegen 150° unter völliger Zersetzung geschmolzen.

Zur Bestimmung der Salzsäure wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit 1/10 n-$AgNO_3$-Lösung im Überschuß versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Eisenalaunlösung als Indikator die überschüssige 1/10 n-$AgNO_3$-Lösung mit 1/10 n-KCNS-Lösung zurücktitriert.

0,1599 g gaben 17,3 ccm N bei 10° und 750 mm.
0,2880 g verbrauchten 12,95 ccm 1/10 n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_9ON_2Cl$, HCl (221):		Gefunden:
N	12,67	12,72 %
HCl	16,51	16,41 „ .

Benzal-p-chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd zu der Lösung des Hydrazids in verdünntem Alkohol nach einigem Stehen als weißer Niederschlag aus und bildet, aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert, feine, weiße, zu Rosetten vereinigte Nädelchen vom Schmp. 164°.

0,2880 g gaben 0,6985 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.
0,2046 g gaben 17,3 ccm N bei 7° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ (272,5):		Gefunden:
C	66,05	66,15 %
H	4,77	4,83 „
N	10,27	10,28 „ .

o-Oxybenzal-p-chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Wird analog der obigen Benzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd dargestellt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so prachtvolle, einen Stich ins Gelbliche zeigende Nädelchen vom Schmp. 224°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton etwas schwerer löslich als die vorige Verbindung.

0,2555 g gaben 0,5830 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
0,1939 g gaben 15,7 ccm N bei 8° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$ (288,5):		Gefunden:
C	62,39	62,23 %
H	4,50	4,65 „
N	9,70	9,80 „ .

Aceton-p-chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Das Hydrazid wird in einem Gemisch von verdünntem Alkohol und Aceton gelöst und längere Zeit sich selbst überlassen. Bei geeigneter Verdünnung krystallisiert alsdann das Acetonkondensationsprodukt in prachtvollen, stark glänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 143°.

0,2085 g gaben 22,1 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ (224,5):		Gefunden:
N	12,47	12,51 %.

Spielend löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Verbindung sofort in die Komponenten gespalten. Schüttelt man eine wäßrige Suspension mit Benzaldehyd, so verdrängt letzterer das Aceton unter Bildung von Benzal-p-chlorphenylessigsäurehydrazid.

Acetessigester-p-chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

Scheidet sich bei längerem Stehen von p-Chlorphenylessigsäurehydrazid und Acetessigester in verdünnt alkoholischer Lösung undeutlich krystallinisch ab und krystallisiert aus Alkohol in winzigen, farblosen Nädelchen, die bei 128° schmelzen.

0,1995 g gaben 16,4 ccm N bei 12° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_3N_2Cl$ (296,5):		Gefunden:
N	9,44	9,44 %.

Di-p-chlorphenylessigsäurehydrazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.C_6H_4.Cl$.

5 g p-Chlorphenylessigsäurehydrazid werden in Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Umschütteln allmählich eine alkoholische Lösung von 1,7 g Jod zufließen gelassen. Unter schwacher Stickstoffentwicklung ver-

schwindet die braune Farbe des Jods anfangs sofort, später langsam, und zuletzt bleibt die Jodfärbung bestehen. Sehr bald beginnen in der Flüssigkeit Krystalle sich auszuscheiden, die sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehren. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schließlich aus viel Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert das Dihydrazid in sehr feinen Nädelchen vom Schmp. 255°. Es ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als das primäre Hydrazid; in Wasser und Äther ist es ganz unlöslich.

0,2200 g gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.
0,1317 g gaben 9,4 ccm N bei 10° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ (337):		Gefunden:
C	56,97	56,90 %
H	4,16	4,24 „
N	8,31	8,39 „ .

Eine Bildung des sekundären Hydrazids beim Stehen der wäßrigen Lösung des salzsauren primären Hydrazids, wie dies Jordan[1]) beim Phenylpropionylhydrazid beobachtet hatte, findet hier anscheinend nicht statt.

p-Chlorphenylessigsäureazid, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO.N_3$.

10 g p-Chlorphenylessigsäurehydrazid werden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (7,2 ccm Salzsäure vom spezifischem Gewicht 1,124 und 25 ccm Wasser) gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 3,8 g Natriumnitrit zufließen gelassen. Das in dicken Flocken ausgeschiedene Azid wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Es riecht schwach stechend und schmilzt schon bei Zimmertemperatur. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach mit rötlicher, rußender Flamme. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers wurde nicht ausgeführt.

p-Chlorbenzylcarbaminsäureäthylester, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Das frisch dargestellte und möglichst scharf abgesaugte Azid wird unmittelbar in ca. 85 prozent. Alkohol gelöst und

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 298 (1901).

die alkoholische Lösung 8 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Hierdurch wird ein Teil des Azids in das Urethan, der größere Teil jedoch in den Harnstoff übergeführt. Nach dem Erkalten wird der in Alkohol sehr schwer lösliche Harnstoff abgesaugt, während das Urethan beim Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat zunächst als Öl zurückbleibt, beim Abkühlen und Reiben aber rasch krystallinisch erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Ligroin wird das Urethan völlig rein erhalten. Die Substanz bildet feine Blättchen vom Schmp. 62° und ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser nahezu unlöslich.

0,3025 g gaben 0,6235 g CO_2 und 0,1525 g H_2O.
0,1442 g gaben 8,1 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2NCl$ (213,5):		Gefunden:
C	56,21	56,21 %
H	5,62	5,60 „
N	6,56	6,46 „ .

Symmetrischer Di-p-chlorbenzylharnstoff, $(Cl.C_6H_4.CH_2.NH)_2CO$.

Wird nach dem oben beschriebenen Verfahren aus dem Azid mit 85 prozent. Alkohol als Hauptprodukt gewonnen und aus viel heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 225°. Mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,2060 g gaben 0,4385 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
0,1422 g gaben 10,9 ccm N bei 8° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2$ (309):		Gefunden:
C	58,25	58,05 %
H	4,53	4,83 „
N	9,06	9,09 „ .

Salzsaures p-Chlorbenzylamin, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH_2$, HCl.

I. Aus p-Chlorbenzylcarbaminsäureäthylester. 12 g Urethan wurden mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Erst nach 10stündigem Kochen war die Substanz völlig gelöst. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der

Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

II. Aus symm. Di-p-chlorbenzylharnstoff. 13 g Harnstoff wurden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure im Volhardschen Bombenrohr 12 Stunden lang auf 150° erhitzt. Bei dem Öffnen der Röhre zeigte sich sehr starker Druck; der Röhreninhalt stellte eine klare, etwas gelblich gefärbte Lösung dar. Diese wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeuten sind auch hier nahezu quantitative.

Salzsaures p-Chlorbenzylamin krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen, zolllangen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 259°. Es ist spielend löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Der Gehalt an Salzsäure wurde in gleicher Weise wie beim salzsauren p-Chlorphenylessigsäurehydrazid (s. S. 529) bestimmt.

0,2832 g gaben 0,4900 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.
0,1885 g gaben 12,9 ccm N bei 11° und 738 mm.
0,2565 g verbrauchten 14,35 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$.

Berechnet für C_7H_8NCl, HCl (178):		Gefunden:
C	47,19	47,09 %.
H	5,06	5,09 „
N	7,86	7,89 „
HCl	20,51	20,42 „ .

Ein salzsaures Chlorbenzylamin ist zuerst von Berlin[1]) dargestellt worden. Dieser ließ ein zwischen 210—216° siedendes Chlorbenzylchlorid, das zufolge seiner Darstellung aus Toluol durch aufeinander folgende Chlorierung in der Kälte und in der Siedehitze neben der p- auch o-Verbindung enthalten haben dürfte, auf alkoholisches Ammoniak einwirken und erhielt so unter heftiger Reaktion neben Salmiak ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Chlorbenzylaminen, deren Trennung, soweit eine solche überhaupt möglich, ihm große Schwierigkeiten machte. Jackson und Field[2]) wiederholten hierauf die Versuche Berlins, gingen jedoch von reinem p-Chlorbenzylchlorid (Siedep. 214°) aus und wandten,

[1]) Ann. Chem. 151, 137 (1869).
[2]) Amer. Chem. Journ. 2, 94 (1880).

um die Reaktion zu mäßigen, statt alkoholisches wäßriges Ammoniak an. Aber auch hierbei entstand das p-Chlorbenzylamin neben sekundärer und tertiärer Base. Berlin[1]) gibt den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes seines gechlorten Benzylamins zu 197°, Jackson und Field[2]) den ihres Hydrochlorids zu 239—241° an, während ich nach obigem für den Schmelzpunkt ganz reinen salzsauren p-Chlorbenzylamins 259° fand. Das Salz Berlins enthielt neben der p-Verbindung vermutlich beträchtliche Mengen o-Chlorbenzylamin, dessen Hydrochlorid nach Franzen[3]) bei 215—216° schmilzt, und auch Jackson und Field war es wahrscheinlich nicht gelungen, aus dem nach ihrem Verfahren entstehenden Gemenge des primären p-Chlorbenzylamins mit sekundärer und tertiärer Base ersteres völlig rein zu erhalten.

Platinchloriddoppelsalz. Entsteht beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Amins mit Platinchlorid als blaßgelber, pulveriger Niederschlag, der, aus wenig Wasser umkrystallisiert, blaßgelbe, winzige Blättchen vom Schmp. 244° bildet. In heißem Wasser und Alkohol löslich, in der Kälte nahezu unlöslich.

0,2245 g gaben geglüht 0,0632 g Pt.

Berechnet für $(C_7H_8NCl, HCl)_2PtCl_4$ (693):		Gefunden:
Pt	28,14	28,15 %.

Goldchloriddoppelsalz. Scheidet sich analog aus der Lösung des salzsauren Amins auf Zusatz von Goldchloridlösung nach kurzer Zeit in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen aus und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten. Schmp. 160°. Leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol.

0,2665 g gaben geglüht 0,1090 g Au.

Berechnet für $(C_7H_8NCl, HCl)AuCl_3$ (481,5):		Gefunden:
Au	40,91	40,90 %.

p-Chlorbenzylamin, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH_2$.

Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit Äther überschichtet, mit überschüssiger Kalilauge geschüttelt und die

[1]) Ann. Chem. 151, 144 (1869).
[2]) Amer. Chem. Journ. 2, 95 (1880).
[3]) Ber. 38, 1417 (1905).

alkalische Flüssigkeit noch einige Male mit frischem Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Ätzkali getrocknet, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert. Siedep. 215° bei 734 mm.

Die Base zeigt in schwachem Maße den Geruch aliphatischer Amine, löst sich beträchtlich in Wasser, leicht und vollständig in Alkohol und Äther. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, unter Bildung eines Carbonats, das sich aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 120° schmilzt. Auch hier fanden Jackson und Field[1]), gleichwie bei dem salzsauren Salz, einen niedrigeren Schmp. 114—115°.

Benzoyl-p-chlorbenzylamin, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH.CO.C_6H_5$.

Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des salzsauren Amins mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge aus und krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmp. 140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Solventien.

0,2220 g gaben 0,5560 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.
0,1760 g gaben 8,8 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$ (245,5):		Gefunden:
C	68,43	68,31 %
H	4,88	4,88 „
N	5,70	5,78 „ .

[1]) Amer. Chem. Journ. 2, 95 (1880).

Chinon und Natriumsulfit;

von

Joh. Pinnow.

Wenn Natriumsulfit und Hydrochinon in gemeinsamer Lösung dem (Luft-)Sauerstoff ausgesetzt werden, so bildet sich in den ersten beiden, verhältnismäßig schnell verlaufenden Reaktionsstufen Hydrochinonmono- und darauf -disulfonat, und daneben entsteht Sulfat. Sofern unter Zugrundelegen der Oxydationstheorie von C. Engler und W. Wild Hydrochinonperoxyd sich bildete (in der zweiten Reaktionsstufe natürlich das Peroxyd des Hydrochinonmonosulfonats), das mit Sulfit unter Bildung von Sulfonat und Sulfat reagierte, mußten gemäß den folgenden Gleichungen äquimolekulare Mengen dieser Substanzen entstehen:

$$C_6H_4(OH)_2 + O_2 = C_6H_4(OH)_2O_2,$$

$$C_6H_4(OH)_2O_2 + 2Na_2SO_3 = C_6H_3(SO_3Na)OH(ONa) + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Indessen wurde dieser Grenzwert nur erreicht, wenn ein beträchtlicher Überschuß (4,5 statt 2 Mol.) Sulfit auf 1 Mol. Hydrochinon mit Sauerstoff reagierte. Zur Erklärung des relativ stärkeren Hydrochinonverbrauches nahm ich an, daß auch Hydrochinon mit seinem Peroxyd unter Bildung von Chinon sich umsetzen könne, wenn es nicht durch reichliche Sulfitmengen aus dem zweiten Teil der ersten Reaktionsstufe verdrängt wird. Die schwächere Sulfatbildung bei Verwendung von nur 3,9 Mol. Sulfit sprach für diese Auffassung. Ferner konnte das den Sulfitlösungen so verderbliche Kupfer der Sauerstoffüberträger sein, das sich nach R. Luther[1]) in jedem „chemisch reinen" Sulfit und in jedem destillierten Wasser findet, das nicht einer besonderen Reinigung unterworfen ist. Kupfersalze reagieren mit Hydrochinon in alkalischer Lösung (Fehlingscher Lösung) schon in der Kälte und bei Lichtabschluß unter Bildung von Kupferoxydul und auf der Beschleunigung dieses Vorganges beim Kochen beruht eine Be-

[1]) Phot. Rundschau 3, 50 (1912).

stimmungsweise des Hydrochinons und seiner Sulfonsäuren.[1]) Durch Aufnahme von molekularem Sauerstoff kann das Kupferoxydul als Sauerstoffüberträger auf Hydrochinon unter Bildung von Chinon wirken; besondere Versuche[2]) zeigten die beträchtliche Beschleunigung der Oxydation der Sulfit–Hydrochinonlösungen durch mäßige Steigerung ihres gewöhnlichen Kupfergehaltes. Chinon und Sulfit mußten dann Hydrochinonmonosulfonat geben. Wenn auch die Isolierung dieses Salzes aus gealterten Sulfit–Hydrochinonlösungen[3]) und das Verhältnis zwischen den verbrauchten Substanzmengen und ihren Umsetzungsprodukten zu dieser Annahme nötigten, so fehlte doch noch die Realisierung dieser Reaktion und dies erschien um so nötiger, als die Reduktion des Chinons durch schweflige Säure zu Hydrochinon eine der bekanntesten Übungsaufgaben bildet. Eine irgend beachtenswerte Regenerierung des Hydrochinons durch Sulfit aus seinem Peroxyd oder aus Chinon hätte den Verbrauch des Acceptors (Sulfit) über das von mir als Grenzwert erhaltene Verhältnis hinaus steigern müssen.

Die Reaktion zwischen Sulfit und Chinon schilderten R. Luther und A. Leubner[4]) folgendermaßen: „Durch Zusatz von Natriumsulfit zu Chinon oder dessen alkalischer Lösung erhält man eine intensiv grünblaue Färbung, welche beim Stehen allmählich hellgelb wird. Schüttelt man diese hellgelbe Lösung mit Luft, so wird dieselbe wieder grün, um sich hierauf wieder hellgelb zu färben.“ Zu dem gleichen Resultat kam ich, wenn ich festes Chinon in einem Akt zur Lösung des Natriumsulfits gab, die wenig mehr als die äquimolekulare Menge enthielt und mit wenig Alkali versetzt war. Die Luft war aus dem Reaktionsgefäß, einer dreihalsigen Woulfschen Flasche, vorher durch Wasserstoff verdrängt worden; an die eine Öffnung war das das Chinon enthaltende Kölbchen angeschlossen. Diese Öffnung diente auch zur Probeentnahme und wurde nach dem Probeziehen durch Gummischlauch und Quetschhahn wieder geschlossen und die eingedrungene Luft möglichst schnell durch Wasserstoff verdrängt. Das Chinon

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 50, 154 (1911).
[2]) Zeitschr. Elektrochem. 19, 264 (1913).
[3]) Zeitschr. wiss. Phot. 13, 44 (1913).
[4]) Dies. Journ. [2] 85, 233 (1912).

ging beim Umschwenken schnell in Lösung; die Farbe der Lösung war nach 15 Minuten oliv, nach 30 Minuten gelbbraun, nach 45 Minuten rotbraun und ging bei Luftzutritt, gelegentlich der Probeentnahme, vorübergehend in Gelbbraun über. Zur Verwendung kamen 1. 1,7 g Chinon und 4,3 g käufl. Natriumsulfit, die nebst 2 ccm n/2 HNaO zu 100 ccm aufgefüllt waren, 2. 1,1 g Chinon und 140 ccm einer Lösung, enthaltend 3,62 g $Na_2SO_3 + 7$ aq (titriert) und 1 ccm n/10 HNaO. Die Probe, 6 (1) bzw. 15 (2) ccm, ließ ich in überschüssige verdünnte Schwefelsäure einlaufen und bestimmte das Hydrochinon durch Extraktion mit Äther im Partheilschen Apparat und Trocknen im V. Meyerschen, mit Wasser beschickten Trockenschrank.[1]) Es wurden erhalten

Tabelle I.

	I		II			
nach Minuten . . .	60	450	$2^1/_2$	17	32	75
g Hydrochinon . .	0,0152	0,0151	0,0165	0,0150	0,0139	0,0152
% Chinon reduziert	14,6	14,6	13,8	12,5	11,6	12,7

Andere krystallisierte Produkte ließen sich aus dem Reaktionsgemisch seinerzeit nicht isolieren. Die Hydrochinonbildung erfolgt, wie die vorstehende Tabelle zeigt, mit praktisch unmeßbarer Geschwindigkeit und ebenso der Verbrauch des Chinons, und daher auch die anderen Reaktionen, welche das Chinon eingeht. Da auch die extrahierte, also hydrochinon- und chinonfreie Lösung nach neuem Alkalisieren bei Luftzutritt wieder grün wird und der erste Farbenwechsel sich allmählich vollzieht, während das Chinon fast momentan verschwindet, muß für die Grünfärbung, soweit sie die ersten Augenblicke nach dem Mischen überdauert oder später wieder eintritt, eine andere Substanz als Chinon verantwortlich gemacht werden. Es sei daran erinnert, daß G. Schultz und R. Stäble[2]) auch an der Chinonsulfonsäure grünschwarze Färbung und Zersetzung mit Lauge beobachteten.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 50, 162 (1911).
[2]) Dies. Journ. [2] 69, 334 (1904).

Reaktion zwischen Sulfit und langsam zugemischtem Chinon.

Leichter zu verarbeitende Produkte erhält man, wenn die Reaktionsbedingungen denen angepaßt werden, welche in Sulfit–Hydrochinonlösungen obwalten, die entweder als Entwickler gebraucht werden oder der Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt sind, in denen also die Oxydationsprodukte des Hydrochinons sich nur allmählich bilden, wenn man dementsprechend das Chinon in kleinen Portionen — zweckmäßig in ätherischer Lösung — wieder unter Ausschluß von Luft durch Wasserstoff zur Sulfitlösung gibt; der Vorratskolben ist durch einen Tropftrichter ersetzt. Um die Ausscheidung von Chinon an der Spitze des Tropftrichters zu verhindern, wird zur Sulfitlösung Äther gegeben. Da sich gezeigt hatte, daß schon ziemlich erhebliche Änderungen in der Sulfitmenge ohne Einfluß auf das Resultat sind, wurde bisweilen auf die Titration des Sulfits verzichtet (vgl. Tabelle II, S. 540).

In sämtlichen Versuchen war vor dem Ansäuern die ätherische Chinonlösung entfärbt, das Hydrochinon also bei einem Überschuß von Hydroxylionen entstanden. Da nach Bogisch[1]) Chinon mit Natriumcarbonat Hydrochinon gibt, galt es, den störenden Einfluß der Hydroxylionen zu mäßigen. Die Hydroxylionenkonzentration der Sulfitlösung konnte zurückgedrängt werden, relativ durch Erhöhung der Konzentration des Sulfits, absolut durch Zusatz von Chlorammon. Da das Dinatriumsalz der Hydrochinonsulfonsäure bezüglich eines phenolischen Hydroxyls gleichfalls der Hydrolyse unterworfen ist, suchte ich der Vermehrung der Hydroxylionen im Laufe des Versuches auch dadurch vorzubeugen, daß ich gleichzeitig mit dem Chinon Essigsäure eintrug (Versuch 6 und 12—14). Zurückdrängen der Hydroxylionen hatte zunächst zur Folge, daß die Grünblaufärbung beim Eintragen des Chinons entweder schnell verschwand oder überhaupt nicht beobachtet wurde und die Reaktionsflüssigkeit heller, nach dem Ansäuern fast farblos ausfiel (Versuch 5 und 6), also frei war von den Zersetzungsprodukten, die bei der Einwirkung von Alkali auf Chinon entstehen und die Isolierung irgend eines Reaktionsproduktes

[1]) Eders Jahrbuch 1903, S. 484.

Tabelle II.

Nr.	g Chinon	g Sulfit	ccm Wasser bzw. Lösung	Etwaige Zusätze	Erhalten g Hydrochinon	% Chinon reduziert	Dauer des Eintragens des Chinons und der Nachreaktion
1	0,25	0,638 titriert	50 ccm Lösung	—	0,0330	13,0	nicht vermerkt
2	0,25	3,022 titriert	50 „ „	—	0,0330	13,0	„ „
3	0,25	2,0	20 „ Wasser	0,5 g NH_4Cl	0,0454	17,8	„ „
4	1,995	7,0	26 „ „	—	0,3122	15,4	127 Min. bzw. 0 Min.
5	1,7	5,5	11 „ „	—	0,3063	17,7	28 „ „ 15 „
6	1,7	5,5	11 „ „	0,8 ccm Eisessig	0,5663	32,7	31 „ „ 15 „
7	1,7	5,5	11 „ „	—	0,3219	18,6	28 „ „ 10 „
8	0,5	2,0	8 „ „	2 ccm 2 n HNaO	0,0608	11,9	6 „ „ 8 „
9	0,5	25,15	50 „ „	—	0,0875	17,2	7½ „ „ 10 „
10	0,5	1,938 titriert	15 „ Lösung	—	0,0541	10,6	8½ „ „ 6½ „
11	0,5	1,938 titriert	10 „ „	5 ccm n/2 HNaO	0,0811	15,9	7 „ „ 9 „
12	0,5	1,938 titriert	15 „ „	0,291 g Eisessig	0,0383	7,5	8 „ „ 16 „
13	0,5	3,228 titriert	15 „ „	0,28 g „	0,0461	9,1	7 „ „ 8 „
14	1,05	3,228 titriert	15 „ „	0,6 „	0,1475	13,8	16 „ „ 5 „

außer Hydrochinon bei den ersten beiden Versuchen vereitelt hatten.

Auch das bei Gegenwart von Chlorammon erhaltene ätherlösliche Produkt erwies sich nach dem Schmelzpunkt als Hydrochinon (171°).

Sofern auf Hydrochinondisulfonat nicht Rücksicht genommen wurde, engte ich die — noch unter Wasserstoff mit Schwefelsäure angesäuerte und dann im Partheilschen Apparat extrahierte — Lösung bis zur Krystallhaut ein, fällte mit dem mehrfachen Volumen Methylalkohol, saugte nach einigem Stehen von der Hauptmenge Sulfat ab, dampfte das Filtrat zur Trockne ein, kochte den zerriebenen Rückstand mit Methylalkohol unter Zugabe von wenigen Tropfen Eisessig aus, engte wieder bis zur beginnenden Krystallisation ein und krystallisierte das hydrochinonmonosulfonsaure Natrium eventuell aus mit Essigsäure angesäuertem Methylalkohol um. Die Verwendung von Tierkohle zur Entfernung färbender Oxydationsprodukte ist zu vermeiden; sie scheint geradezu sauerstoffübertragend zu wirken. Auch durch Waschen oder Fällen von Sulfonat mit Äther habe ich mir bisweilen Präparate verunreinigt, wohl weil der betreffende Äther Äthylsuperoxyd enthielt. Mäßige Mengen färbender Produkte ließen sich entfernen durch Lösen in Methylalkohol und Eindampfen mit Eisessig, in dem das hydrochinonmonosulfonsaure Natrium schwer löslich ist. Das Salz gleicht in Krystallform und Löslichkeit dem früher beschriebenen Präparat (a. a. O.).

0,3414 g Salz gaben 0,1145 g Na_2SO_4.
0,2743 g Salz gaben 0,3004 g $BaSO_4$ (nach Carius).

Berechnet für $C_6H_5SO_5Na$:		Gefunden:
Na	10,85	10,86 %
S	15,15	15,04 „

0,1537 g Salz brauchten zur Oxydation 13,71 ccm n/10 Jodlösung, entsprechend 94,6 %; als Mittel der a. a. O. aufgeführten Versuche war seinerzeit 96,7 % erhalten worden.

Wie die Ausbeuten an Hydrochinon, so schwanken auch die an Monosulfonat beträchtlich und können schon deshalb nicht als quantitativ angesehen werden, weil die Isolierung des Monosulfonats durch die Nebenprodukte, die der Einwirkung der Hydroxylionen auf Chinon zu danken sind, gar völlig ver-

eitelt werden kann, selbst dann, wenn rund die Hälfte Chinon in Monosulfonat übergeführt ist; das haben die im letzten Abschnitt geschilderten Versuche gezeigt. Trotzdem zeigen die Ausbeuten, daß das Monosulfonat das Hauptprodukt der Reaktion darstellt. In Versuch 7 wurden 1,55 g, entsprechend 46,5% des angewandten Chinons, erhalten.

Entstehung des Hydrochinondisulfonats aus Chinon und Sulfit.

Wurde die Konzentration der Hydroxylionen zurückgedrängt, so sollte deren von Scheid[1]), Hesse[2]) und Bogisch (a. a. O.) nachgewiesene Einwirkung auf Chinon, die in der Reduktion eines Teiles desselben auf Kosten eines anderen, sich oxydierenden — analog der Cannizzaroschen Reaktion — besteht, gemäßigt werden. Der Umfang dieser Reaktion ließ sich nur aus der Menge des Reduktionsproduktes ermitteln. Aber gerade die in dieser Richtung geleiteten Versuche (3, 5, 6, 7, 9) hatten eine erhöhte Ausbeute an Hydrochinon ergeben. Dies zunächst überraschende Resultat erklärt sich aus dem teilweisen Umsatz von dem in erster Linie entstandenen Hydrochinonsulfonat mit nachfließendem Chinon zu Hydrochinon und Chinonsulfonat. Hat doch Valeur[3]) gezeigt, daß Chinon das Hydrothymochinon, Tri- und Tetrachlorhydrochinon zu den entsprechenden Chinonen oxydiert; und J. Schmidlin[4]) legt seiner Deutung der Reaktion zwischen Chinon und HCl Gleichgewichtsbildung zugrunde zwischen Chinon, Chlorhydrochinon und ihren Umsetzungsprodukten. Das Chinonsulfonat mußte dann mit Sulfit Hydrochinondisulfonat geben; und in der Tat schied bereits während des Eintragens des Chinons bei den Versuchen 6 und 7 sich ein Salz aus, das durch Umsetzen mit Chlorkalium und Umkrystallisation aus verdünnter Essigsäure in hydrochinondisulfonsaures Kalium sich überführen ließ; in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen stimmte es mit dem aus stark sulfuriertem Hydrochinon erhaltenen überein.

---

[1]) Ann. Chem. 218, 227.
[2]) Ann. Chem. 220, 367.
[3]) Ann. chim. [7] 21, 552.
[4]) Ber. 44, 1700 (1911).

0,2989 g lufttrockenes hydrochinondisulfonsaures Kalium verloren beim Trocknen 0,0501 g.

0,2488 g Trockensubstanz gaben 0,1236 g K_2SO_4.

0,2342 g Trockensubstanz gaben 0,3147 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	17,22	16,76 %.

Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$:		Gefunden:
K	22,54	22,27 %
S	18,50	18,46 „ .

Versuch 7 lieferte 0,37 g, Versuch 6 0,74 g reines Kaliumdisulfonat; in letzterem Falle ließen sich aus dem Rohsulfatniederschlage noch geringe Mengen Disulfonsäure in Form eines nicht mehr zu reinigenden Baryumsalzes abscheiden. Entsprechend der hohen Ausbeute an Disulfonat des Versuches 6 war die an Monosulfonat stark herabgesetzt (0,43 g = 13%), die Hydrochinonmenge beträchtlich gestiegen.

Wenn das Disulfonat in der geschilderten Weise sich bildete, durfte es nicht proportional dem angewandten Chinon entstehen, sondern mußte in dem Maße stärker auftreten, als sein Vorprodukt, das Monosulfonat, sich in der Lösung angereichert hatte; diese Vermutung bestätigt ein Vergleich der Hydrochinonausbeuten der Versuche 13 und 14, denen sich der Versuch 6 anreiht. Während von 0,5 g Chinon nur 9,1% in Hydrochinon übergeführt wurden, gaben 1,05 g schon 13,8% (18% auf die Vermehrung des Chinons) und 1,7 g Chinon gar 32,7% Hydrochinon.

Von den beiden Reaktionsstufen, die vom Monosulfonat zum Disulfonat führen, läßt sich die eine leicht wie folgt demonstrieren. Versetzt man eine 10prozent. Lösung von $Na_2SO_3 + 7\,aq$ mit etwas Phenolphthalein und so lange mit 10prozent. Essigsäure, bis nur noch in dickerer Schicht eine ganz schwache Färbung erkennbar ist, und gibt jetzt eine kalt gesättigte Lösung von chinonsulfonsaurem Kalium hinzu, so verschwindet die braunrote Färbung dieses Salzes momentan und mit seinem fortschreitenden Zusatz rötet sich die Lösung gemäß der zunehmenden Alkalität immer stärker. Denn die Hydrolyse des Hydrochinondisulfonats als Phenolat ist größer als die des neutralen Sulfits in bezug auf das zweite Wasserstoffatom. Beim Ansäuern mit Essigsäure wird die Lösung fast farblos; durch Aussalzen mit Kaliumacetat und Um-

krystallisation aus verdünnter Essigsäure läßt sich leicht hydrochinondisulfonsaures Kalium isolieren.

In gleicher Weise läßt sich die Zunahme der Alkalität beim Schütteln der Sulfitlösung mit einer ätherischen Chinonlösung demonstrieren; doch fällt hier die Rotfärbung nicht ganz so rein aus, weil wegen der zunehmenden Alkalität der Lösung das Chinon Nebenreaktionen eingeht.

Wird Chinon von Sulfit in alkalischer Lösung unmittelbar reduziert?

Diese Frage ließ sich durch den Nachweis von Hydrochinon nicht beantworten, da Hydrochinon sowohl dem Einfluß von Hydroxylionen auf Chinon, wie schon lange bekannt war, als auch nach den vorstehenden Versuchen dem Umsatz mit Hydrochinonsulfonat sein Auftreten verdanken konnte. Man war also auf die Bestimmuug des anderen Reaktionsproduktes, der Schwefelsäure, angewiesen.

Zu 10 ccm Sulfitlösung, enthaltend 2 g käufliches $Na_2SO_3 + 7\,aq$, wurde unter Luftabschluß 0,5 g Chinon gegeben, die Lösung mit 2,3 ccm 25 prozent. Salzsäure angesäuert, im Partheilschen Apaarat extrahiert (erhalten 0,0649 g Hydrochinon = 12,7 %), nach Zugabe von 7,7 ccm HCl die schweflige Säure im Kohlensäurestrome verjagt und in dieser Lösung wie in 10 ccm der gleichen Sulfitlösung, aus der auch vorher die schweflige Säure ausgetrieben war, die Schwefelsäure bestimmt. Erhalten 0,0577 g bzw. 0,0401 g $BaSO_4$. Die Zunahme an Schwefelsäure entspricht nur 0,0083 g Hydrochinon, und nur 1,6 % des Chinons waren unmittelbar reduziert worden.

In den Versuchen 10—12 der Tabelle II war wie vorstehend außer Hydrochinon der Schwefelsäurezuwachs bestimmt worden. Zu 50 ccm der Sulfitlösung wurden, um die Oxydation während der über einige Stunden sich hinziehenden Versuche zu verhindern, 0,03 g hydrochinondisulfonsaures Kalium gegeben.

Tabelle III.

Nr.	Versuchsanordnung	g $BaSO_4$	Schwefelsäurezunahme entspricht Hydrochinon
1	Kontrollversuch	0,0425	—
2	10 ccm Sulfitlösung, 0,5 g Chinon . .	0,0505	0,0038 g = 0,76 %
3	10 ccm Sulfitlösung, 5 ccm 2 n HNaO, 0,5 g Chinon	0,0500	0,0035 g = 0,69 „
4	10 ccm Sulfitlösung, 0,5 g Chinon mit 0,291 g Eisessig	0,0555	0,0061 g = 1,20 „

Nach diesen Versuchen wird nur ein verschwindender Prozentsatz des Chinons in alkalischer Lösung unmittelbar durch Sulfit reduziert. Von einer das Reaktionsbild irgend beeinflussenden Regenerierung des Induktors (Hydrochinon) bei der gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinon durch Luftsauerstoff kann nicht die Rede sein.

Chinon und Hydroxylionen.

Wenn neutrales Sulfit, wie die vorstehenden Versuche zeigen, mit Chinon im wesentlichen nur Hydrochinonsulfonat gab und durch die Versuchsanordnung die Bildung von Disulfonat möglichst eingeschränkt wurde, war durch die Abnahme des Sulfits, der ein äquimolekularer Verbrauch an Chinon entsprechen würde, und durch die Bestimmung des Hydrochinons auch das Verhältnis festgelegt zwischen diesem und dem Oxydationsprodukt des Chinons, das durch den Rest des Chinons zu decken war.

Durch umgekehrte Versuchsanordnung, Zufließenlassen der Sulfitlösung zu der mit 10 ccm Wasser unterschichteten ätherischen Chinonlösung, wurde die Ausbeute an Hydrochinon beträchtlich gesteigert, die Lösungen hatten aber dunkelbraune Farbe angenommen und die Isolierung des Hydrochinonmonosulfonats war sehr erschwert, wenn nicht fast unmöglich gemacht. Es wurden erhalten aus 0,5 g Chinon und $1^1/_2$ g Sulfit 0,1300 g Hydrochinon = 25,5%, aus 0,8 g Chinon und 2 g Sulfit 0,2127 g Hydrochinon = 26,1%. Endlich wurden zu 0,5 g Chinon (in Äther) und 10 ccm Wasser 20 ccm Sulfitlösung gegeben, enthaltend 0,8921 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$; der Wasserstoff wurde durch Kohlensäure verdrängt, unter Vorlegen von Jodlösung der Kühler angeschlossen, der Äther abdestilliert (die Jodlösung enthielt keine bestimmbare Menge Schwefelsäure), und nach Vorlegen der mit Jodlösung beschickten Absorptionsflasche und Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit im Kohlensäurestrom die schweflige Säure übergetrieben; im Destillationsrückstand wurde das Hydrochinon bestimmt. Erhalten 0,2939 g $BaSO_4$ und 0,1194 g Hydrochinon; demnach waren verbraucht zur Bildung von Hydrochinonsulfat 0,2461 g und zur Reduktion auf Kosten eines anderen Teiles 0,1172 g Chinon und nicht

gedeckt durch die beiden genannten Reaktionsprodukte 0,1367 g Chinon, also fast die gleiche Menge, die in Hydrochinon überging. Dieses Resultat spricht, auch ohne daß das zersetzliche Oxychinon isoliert wurde, für die Gleichung:

$$2C_6H_4O_2 + NaOH = C_6H_4(ONa)OH + C_6H_3(OH)O_2.\ ^1)$$

Eine Sulfonsäure des Oxyhydrochinons nachzuweisen gelang nicht.

Zusammenfassung.

1. Hydrochinonmonosulfonat wird als Hauptprodukt der Reaktion zwischen Chinon und neutralem Sulfit isoliert.

2. Neben Hydrochinonmonosulfonat entsteht bei der Reaktion zwischen Chinon und neutralem Sulfit dank der Hydrolyse des letzteren analog der Cannizzaroschen Reaktion Hydrochinon und Oxychinon bzw. dessen Umwandlungsprodukte.

3. Beide Reaktionen verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit und unabhängig von dem allmählichen Farbenwechsel der Sulfit–Chinonlösungen.

4. Hydrochinonmonosulfonat und Chinon setzen sich zum Teil um zu Chinonsulfonat und Hydrochinon; ersteres reagiert mit Sulfit unter Bildung von Hydrochinondisulfonat.

5. Wird die Hydroxylionenkondensation zurückgedrängt durch Zugabe von Essigsäure zur Chinonlösung oder — auch nur relativ — durch Erhöhung der Sulfitkonzentration, so wird die unter 4. genannte Reaktion zuungunsten von 1. und 2. gefördert.

6. Schwefelsäure bildet sich bei der Reaktion zwischen Chinon und neutralem Sulfit nur in sehr geringer, das Bild der Hauptreaktion nicht beeinflussender Menge, und eine irgend nennenswerte Regenerierung des Hydrochinons als Induktor auf Kosten des Sulfits bei der gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinon durch Sauerstoff findet nicht statt.

---

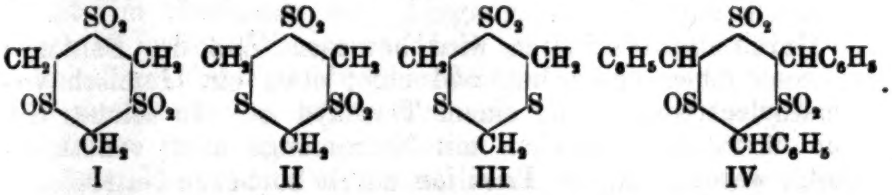
[1]) Auch A. Leubner nimmt eine Spaltung der bei dem Entwickeln photographischer Platten mit Hydrochinon entstehenden Chinonats in Hydrochinon und Oxychinon an. Eder, Jahrb. d. Phot. 1912, S. 494.

Über Trimethylentrisulfid und seine Oxyde (Nachtrag);

von

O. Hinsberg.

In einer vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung[1]) habe ich unter anderem ein Pentoxyd des Trimethylentrisulfids (Formel I) beschrieben.



Eine Nachprüfung der damals angestellten Versuche hat ergeben, daß sie mit einer Fehlerquelle behaftet sind. Das erwähnte Pentoxyd wurde durch Kochen eines Handelsproduktes von Trimethylentrisulfid mit starker, wäßriger Hydroperoxydlösung erhalten. Dieses Trisulfid enthält als Nebenprodukt eine anscheinend amorphe Verbindung, welche als eigentliche Quelle des angeblichen Pentoxyds zu betrachten ist, denn es entsteht nicht, wenn man von reinem umkrystallisierten Trimethylentrisulfid (α- oder β-Form) ausgeht.

Es muß hiernach als zweifelhaft bezeichnet werden, ob wirklich eine Verbindung von der Form I vorliegt und die a. a. O. beschriebene Substanz ist vorderhand mit einem Fragezeichen zu versehen.

Es hat sich nun weiter gezeigt, daß eine Verbindung, welcher unzweifelhaft die Formel I zukommt, entsteht, wenn man Trimethylentrisulfoxyd bei Gegenwart von Eisessig mit H_2O_2 weiter oxydiert.

Trimethylendisulfonsulfoxyd (I).

5 g Trimethylentrisulfoxyd oder die entsprechende Menge Trimethylentrisulfid werden mit 10 bzw. 20 ccm Hydroperoxyd (30 prozent.) und 30—50 ccm Eisessig einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; man fügt dann aufs neue einige Kubikzentimeter Hydroperoxyd hinzu und setzt das Erwärmen noch kurze Zeit fort. Der im Kölbchen befindliche Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Eisessig und dann einigemale mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit heißem

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 54 (1913).

Wasser ausgekocht. Der aus Pentoxyd bestehende Rückstand ist ein krystallinisches Pulver, in Wasser und den üblichen organ. Lösungsmitteln kaum löslich und sich erst bei hoher Temperatur (über 280°) zersetzend. Ausbeute 4,5 g aus 5 g Trisulfoxyd. Von Mineralsäuren wird die Verbindung nicht aufgenommen, wohl aber — unter Salzbildung — von Alkalilauge. Beim kurzen Aufkochen bleibt die natronalkalische Lösung unverändert, kocht man sie aber längere Zeit (etwa 10 Minuten lang), so tritt völlige Zersetzung ein, denn durch Salzsäure wird dann kein Pentoxyd mehr gefällt, sondern nur wenig amorphe, gelbliche Flocken; zugleich tritt der Geruch nach Mercaptan auf.

Durch dies Verhalten wird bewiesen, daß das Pentoxyd im wesentlichen einheitlich und nicht etwa ein Gemisch von Trimethylentrisulfon und einem Tetroxyd ist; ein solches Gemisch dürfte beim Kochen mit Natronlauge nicht vollständig zersetzt werden, da das Trisulfon durch kochende Natronlauge nicht angegriffen wird. Hierbei mag bemerkt werden, daß ein Abkömmling des Trimethylentrisulfids, der γ-Trithiobenzaldehyd, bei der energischen Behandlung mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Eisessig ebenfalls nur bis zum Pentoxyd oxydiert wird.[1])

Verhalten gegen Jodwasserstoff. Übergießt man das fein gepulverte Pentoxyd mit konz. JH (1,96) im Überschuß, so tritt im Verlauf einiger Tage Reduktion des Pentoxyds ein. Dabei sollte, nach der Regel, daß Sulfongruppen nur äußerst schwer reduzierbar sind, Sulfoxydgruppen aber leicht, ausschließlich Trimethylendisulfonsulfid (II) entstehen. Der Versuch hat aber ergeben, daß neben dieser Verbindung nicht unbeträchtliche Mengen des Monosulfons (III) entstehen.

Dieser Befund läßt sich am einfachsten durch die Annahme erklären, das zur Verwendung gekommene Pentoxyd sei nicht ganz einheitlich gewesen, sondern habe etwas Tetroxyd (Disulfoxydsulfon) enthalten. Letzteres hätte dann beim Behandeln mit JH unter Reduktion der beiden SO-Gruppen das Monosulfon ergeben.[2])

Es wäre aber auch möglich, daß die Verhältnisse hier wie beim Trithiobenzaldehydpentoxyd (IV) liegen, für welches ich kürzlich die Reduzierbarkeit der SO_2-Gruppen nachgewiesen habe.[3]) Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte bisher nicht getroffen werden.

---

[1]) Hinsberg, dies. Journ. [2] 88, 807 (1913).

[2]) Ein Gehalt von 10—20% Tetroxyd im Pentoxyd läßt sich analytisch kaum nachweisen. Die bei der Reduktion erhaltenen Ausbeuten an Monosulfon entsprechen etwa diesem Verhältnis.

[3]) A. a. O.

0,1372 g gaben 0,0835 g CO_2 und 0,0336 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_6S_3O_5$:		Gefunden:
C	16,51	16,59 %
H	2,72	2,72 „ .

Trimethylendisulfidsulfon (III).

2 g Trimethylentrisulfidpentoxyd werden, fein zerrieben, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1,96) übergossen und etwa eine Woche lang unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Man verdünnt dann mit viel Wasser, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus. Er ist, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wodurch zugleich bewiesen wird, daß es kein Trisulfon enthielt, denn letzteres wird durch konz. HJ nicht verändert und müßte sich also im Reaktionsprodukt als unlöslicher Bestandteil vorfinden.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht der Niederschlag ganz in Lösung und scheidet dann bei der Abkühlung das Monosulfon ab, während das Disulfon als Natronsalz in Lösung bleibt; es kann durch Salzsäure ausgefällt werden und zeigt alle Eigenschaften der zuerst von Camps[1]) beschriebenen Verbindung.

Das durch Filtration abgetrennte Monosulfon läßt sich durch Krystallisation aus heißem Wasser reinigen. Es schmilzt bei 218° und ist ziemlich leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser; von Alkohol und Benzol wird es auch in der Wärme schwer aufgenommen. Es ist, wie schon erwähnt, nicht zur Salzbildung befähigt und bestätigt somit die Regel, nach welcher ausgesprochen saure Eigenschaften erst bei den Disulfonen auftreten.

0,1717 g (im Vakuum getrock.) gaben 0,1344 g CO_2 und 0,054 g H_2O.

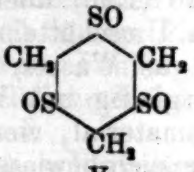
Berechnet für $C_3H_6S_2O_2$:		Gefunden:
C	21,18	21,34 %
H	3,53	3,49 „ .

Isomeres Trimethylentrisulfoxyd, $(CH_2S)_3O_3$.

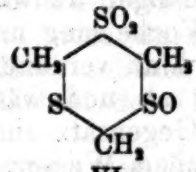
Nimmt man die Oxydation von Trimethylentrisulfid mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur vor, so erhält man, wie früher gezeigt wurde[2]), als Hauptprodukt das Trimethylentrisulfoxyd; als Nebenprodukt entsteht dabei eine in Wasser und den organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, welche bisher nicht analysiert worden ist. Dies ist jetzt nachgeholt worden und dabei hat sich ergeben, daß nicht, wie ich bisher annahm, ein Pentoxyd[3]),

[1]) Ber. 25, 248. [2]) Dies. Journ. [2] 85, 339.
[3]) Dies. Journ. [2] 88, 55.

sondern ein neues Trioxyd des Trimethylentrisulfids vorliegt. Da die Verbindung durch konz. JH außerordentlich leicht zum β-Trisulfid reduziert wird, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein mit dem bisher beschriebenen Trisulfoxyd (V) strukturidentischer (durch S-Isomerie mit ihm verknüpfter) Körper vorliegt und nicht etwa ein Sulfonsulfoxyd von der Formel VI[1]).



V



VI

Das Isotrisulfoxyd bleibt, wie bereits angegeben, beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes von Trimethylentrisulfid und Hydroperoxyd aus Wasser als sehr schwerlösliches krystallinisches Pulver zurück.[2]) Es wird zur vollständigen Reinigung wiederholt mit heißem Wasser, sodann mit Benzol und Eisessig und schließlich wieder mit Wasser ausgekocht. Ausbeute bei zwei Versuchen 6% und 3% vom angewandten Sulfid. Die Verbindung besteht aus sehr feinen, farblosen Nädelchen, welche sich bei ca. 260° bräunen und bei 280° ganz zersetzt sind. Sie verhält sich im allgemeinen wie das gewöhnliche Trisulfoxyd, so gibt sie beim Kochen mit Natronlauge eine gelbrote Lösung und beim längeren Erwärmen mit Salzsäure ein farbloses Öl. Beim Stehenlassen mit konz. JH wird sie, wie schon erwähnt, in β-Trimethylentrisulfid übergeführt. Es ist aber nicht gelungen, das Isotrisulfoxyd in das gewöhnliche Trisulfoxyd umzuwandeln; weder die Behandlung mit Säuren, noch mit Alkalien (auch Natriumäthylat) führte zum Ziele.

Die Analyse ergab für die hier angenommene Formel recht gut stimmende Zahlen; da die Analysenzahlen für ein Tetroxyd (Disulfoxydsulfon) aber nicht allzustark von den für das Trioxyd verlangten abweichen, konnten noch Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz gehegt werden. Für die Trioxydformel spricht aber die leichte und vollständige Überführbarkeit der Verbindung in Trisulfid vermittelst Jodwasserstoffsäure; ferner spricht für sie der Umstand, daß gewöhnliches Trimethylentrisulfoxyd beim Stehenlassen mit Eisessig und Hydroperoxyd keine Spur der neuen Verbindung liefert, wie es doch der Fall sein müßte, wenn sie wirklich ein Tetroxyd wäre.

---

[1]) Allerdings ist dieser Schluß nicht zwingend, denn wie beim Trithiobenzaldehydpentoxyd gezeigt wurde, ist die Reduzierbarkeit der Sulfongruppe (bei Sulfoxydsulfonen) wenn auch schwierig und ausnahmsweise möglich.

[2]) Dies. Journ. [2] 85, 337; vgl. auch 88, 54.

0,17 g (im Vakuum getrock.) gaben 0,118 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

	Ber. für $C_3H_6S_2O_2$:	Ber. für $C_3H_6S_3O_4$:	Gefunden:
C	19,35	17,82	18,93 %
H	3,23	2,97	3,82 „ .

Verhalten des β-Trimethylentrisulfids beim Umkrystallisieren.

Erwärmt man einige Gramm α-Trithioformaldehyd mit konz. Jodwasserstoffsäure (1,96) im geschlossenen Rohr etwa 1 Stunde lang im siedenden Wasserbad, so tritt dieselbe Umwandlung ein, welche bei Zimmertemperatur beobachtet wurde[1]); es entsteht β-Trithioformaldehyd. Als Nebenprodukt wird eine in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung erhalten, die noch nicht näher untersucht worden ist.

Das auf diese Weise hergestellte β-Trisulfid läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Benzol oder Chloroform umkrystallisieren; zeigt sich also in diesem Punkte von dem bei Zimmertemperatur bereiteten verschieden, denn dieses geht, wie ich früher gezeigt habe, beim Umkrystallisieren in die α-Verbindung über. Fügt man dem obigen Präparat aber vor dem Umkrystallisieren ein Körnchen der α-Verbindung bei, so erhält man nachher ein Gemisch von α- und β-Trisulfid, welches beim nochmaligen Umkrystallisieren ganz in die α-Verbindung übergeht.

Zur Einleitung der Umwandlung von β- in α-Verbindung ist demnach das Vorhandensein einer sehr kleinen Menge der letzteren notwendig; das bei Zimmertemperatur hergestellte Präparat von β-Trithioformaldehyd enthält diese offenbar von vornherein.

Es handelt sich, wie ich schon früher hervorgehoben habe[2]), bei dem beregten Übergang nicht um eine Änderung der Krystallstruktur, also einen lediglich physikalischen Vorgang, sondern um eine chemische Umänderung, wie u. a. daraus hervorgeht, daß sich α- und β-Trithioformaldehyd beim Schmelzpunkt des letzteren — 247° — chemisch verschieden verhalten.

Zum Schluß sei noch eine Zusammenstellung der bisher bekannten Oxyde des Trimethylentrisulfids gegeben.

Trimethylendisulfoxydsulfid (Zers.-P. ungef. 210°).
Trimethylendisulfidsulfon (Schmp. 218°).
Trimethylentrisulfoxyd (zersetzt sich bei 235°—270°).
Isotrimethylentrisulfoxyd (zersetzt sich bei 260°—280°).
Trimethylendisulfonsulfid (Schmp. über 340°).
Trimethylendisulfonsulfoxyd (Schmp. über 280°).
Trimethylentrisulfon (Schmp. über 340°).

---

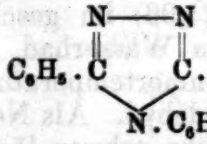
[1]) Dies. Journ. [2] 88, 51. [2]) A. a. O.

Zur Darstellung des Triphenyltriazols;

von

M. Busch.

In einer kürzlich[1]) mit Chr. Schneider veröffentlichten Abhandlung bemerkte ich, daß das 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol,



auf dem von Pellizzari und Alciatore[2]) angegebenen Wege nicht oder nur in Spuren zu erhalten sei, die Verbindung auch im Schmelzpunkt erheblich von den Angaben der genannten Forscher differiere. Herr Pellizzari teilte mir daraufhin mit, daß seine Schmelzpunktsangabe auf Irrtum beruhe, das Triazol aber wirklich entstehe, wenn man Dibenzoylhydrazin mit Anilin 6 Stunden lang auf 250° erhitzt. Ich habe nun Herrn stud. A. Conrads veranlaßt, die Kondensation nochmals zu versuchen und möchte nicht verfehlen, unsere frühere Mitteilung dahin zu berichtigen, daß unter den oben genannten Bedingungen das Triphenyltriazol tatsächlich gebildet wird, wenn auch nur in geringer Menge. Für die Gewinnung der fraglichen Substanz ist das von Schneider und mir a. a. O. angegebene Verfahren bei weitem vorzuziehen, da es in kürzester Frist und mit vorzüglicher Ausbeute (ca. 90%) zum Ziele führt. Den früheren diesbezüglichen Angaben sei bei dieser Gelegenheit ergänzend hinzugefügt, daß man zweckmäßig fein pulverisiertes Dibenzoylhydrazin mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd mischt, Anilin in reichlichem Überschuß (2 Mol.) hinzugibt und die Mischung auf dem Sandbad kurze Zeit bei Schmelztemperatur erhält, bis ruhiger Fluß eingetreten. Dann gießt man die Masse zur Entfernung der Phosphorsäure und des Anilinphosphats in Wasser und krystallisiert das ungelöst bleibende Triazol aus Eisessig um.

Erlangen, Mai 1914.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 312. [2]) Chem. Centr.-Bl. 1901, II, S. 353.

Berichtigungen.

Bd. 88 S. 430 Z. 23/24 v. oben statt m-Xylylidendi-p-tolylanilin lies m-Xylylidendi-p-thiotolylanilin.

Bd. 88 S. 436 Z. 10 v. unten statt $C_{13}H_{14}NClS$ lies $C_{13}H_{14}O_3NClS$.

Bd. 88 S. 436 Z. 7 v. unten lies Thio-p-tolyl-o-chloranilinchlorhydrat.

bd Chem Lit